

**Prior Art:****Publication No.: WO 2004/035646****International Search Report:****WO 00/63266 A**

The invention relates to a polymer which can be obtained in a multi-stage polymerisation process. In a first stage of said process, polymerisation is carried out in the aqueous phase of at least one ethylenically monofunctional compound, optionally with at least one ethylenically difunctional or multifunctional compound in the presence of a polyesterpolyol, polyurethane and/or a polyacrylate. The resulting product is subsequently reacted with a cross-linking agent. The invention also relates to the utilisation of said polymer.

**DE 3606513 A**

The invention relates to dispersions of crosslinked polymer micro-particles in aqueous media, which have been prepared: (1) (a) by dispersing a mixture of the components (A) and (B) in an aqueous medium, the component (A) being composed of one or more polyester-polyols containing at least 2 hydroxyl groups, and the component (B) being composed of one or more polyisocyanate compounds in which the isocyanate groups are at least partially in the masked form, and the components (A) and/or (B) having available a number of ionic groups, preferably carboxylate groups, sufficient to form a stable dispersion, and at least one part of the components (A) and/or (B) containing more than 2 hydroxyl or optionally masked isocyanate, respectively, groups per molecule and (2) (b) by subsequently heating the dispersion thus obtained to a temperature sufficiently high for the components (A) and (B) to react to form crosslinked polymer micro-particles.

**DE 19548030 A**

The invention relates to a method for coating textiles and/or leather with an aqueous dispersion comprising (A) a mixture of (i) a urethane-containing blocked NCO prepolymer having a number average molecular weight of 2000 to 10,000, a content of blocked isocyanate groups (calculated as NCO) of 0.5 to 5 wt. %, an ethoxy group content of 2 to 50 wt. %, an ionic group content of 5 to 30 meq per 100 g of the prepolymer, and (ii) a polyamine having (cyclo)aliphatically bonded primary and/or secondary amino groups, wherein the equivalent ratio of blocked NCO groups of component (i) to amino groups of component (ii) is 1:0.9 to 1:1.2, and (B) an aqueous phase.

**EP 0802244 A**

A process for the production of water-dilutable paint with improved gloss and flow, containing (a) a binder preferably consisting of at least one polyurethane (PU), polyester, epoxy or acrylated PU resin, microgel or polyacrylate resin (except for latices), or a mixture of two or more such binders, and (b) optionally at least one crosslinker, preferably amino resin(s) or blocked isocyanate(s). The process comprises adding (c) cyclodextrin (CD) to the paint. Also claimed is (i) water- dilutable paint for the production of coatings with improved gloss and

⑮ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

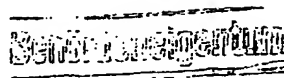
⑫ Offenlegungsschrift  
⑪ DE 3606513 A1

⑳ Aktenzeichen: P 36 08 513.7  
㉑ Anmeldetag: 28. 2. 86  
㉒ Offenlegungstag: 3. 9. 87

⑤ Int. Cl. 4:  
C 08 G 18/08

C 08 G 18/80  
C 08 G 18/42  
C 08 L 75/08  
C 08 J 3/06  
C 09 D 3/72

DE 3606513 A1



㉓ Anmelder:  
BASF Lacke + Farben AG, 4400 Münster, DE

㉔ Erfinder:  
Hille, Hans-Dieter, 5080 Bergisch Gladbach, DE;  
Müller, Horst, 5000 Köln, DE; Döbelstein, Arnold,  
Dipl.-Chem. Dr., 4400 Münster, DE; Mayenfels, Peter,  
Dipl.-Chem. Dr., 8706 Höchberg, DE

⑤④ Dispersionen von vernetzten Polymermikroteilchen in wässrigen Medien, Verfahren zur Herstellung dieser Dispersionen und Beschichtungszusammensetzungen, die diese Dispersionen enthalten

Die Erfindung betrifft Dispersionen von vernetzten Polymermikroteilchen in wässrigen Medien, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie hergestellt worden sind, indem (1) ein Gemisch aus den Komponenten (A) und (B) in einem wässrigen Medium dispergiert worden ist, wobei die Komponente (A) aus einem oder mehreren Polyesterpolyolen, die mindestens 2 Hydroxylgruppen enthalten, und die Komponente (B) aus einer oder mehreren Polyisocyanatverbindungen, deren Isocyanatgruppen zumindest teilweise in blockierter Form vorliegen, besteht und wobei die Komponenten (A) und/oder (B) über eine zur Bildung einer stabilen Dispersion ausreichenden Anzahl ionischer Gruppen, bevorzugt Carboxylatgruppen, verfügt und wenigstens ein Teil der Komponenten (A) und/oder (B) mehr als 2 Hydroxylgruppen bzw. gegebenenfalls blockierte Isocyanatgruppen pro Molekül enthält und (2) die so erhaltene Dispersion anschließend so hoch erhitzt worden ist, daß die Komponenten (A) und (B) zu vernetzten Polymermikroteilchen umgesetzt worden sind.

DE 3606513 A1

## Patentansprüche

1. Dispersionen von vernetzten Polymermikroteilchen in wäßrigen Medien, dadurch gekennzeichnet, daß die Dispersionen hergestellt worden sind, indem

(1) ein Gemisch aus den Komponenten (A) und (B) in einem wäßrigen Medium dispergiert worden ist, wobei

— die Komponente (A) aus einem oder mehreren mindestens 2 Hydroxylgruppen enthaltenden Polyesterpolyolen und

— die Komponente (B) aus einer oder mehreren Polyisocyanatverbindungen, deren Isocyanatgruppen zumindest teilweise in blockierter Form vorliegen,

besteht und wobei die Komponente (A) und/oder (B) über eine zur Bildung einer stabilen Dispersion ausreichenden Anzahl ionischer Gruppen bevorzugt Carboxylatgruppen, verfügt und wenigstens ein Teil der Komponenten (A) und/oder (B) mehr als 2 Hydroxyl- bzw. gegebenenfalls blockierte Isocyanatgruppen pro Molekül enthält und

(2) die so erhaltene Dispersion anschließend so hoch erhitzt worden ist, daß die Komponenten (A) und (B) zu vernetzten Polymermikroteilchen umgesetzt worden sind.

2. Verfahren zur Herstellung von Dispersionen vernetzter Polymermikroteilchen in wäßrigen Medien, dadurch gekennzeichnet, daß die Dispersionen hergestellt werden, indem

(1) ein Gemisch aus den Komponenten (A) und (B) in einem wäßrigen Medium dispergiert wird, wobei

— die Komponente (A) aus einem oder mehreren mindestens 2 Hydroxylgruppen enthaltenden Polyesterpolyolen und

— die Komponente (B) aus einer oder mehreren Polyisocyanatverbindungen, deren Isocyanatgruppen zumindest teilweise in blockierter Form vorliegen,

besteht und wobei die Komponenten (A) und/oder (B) über eine zur Bildung einer stabilen Dispersion ausreichenden Anzahl ionischer Gruppen, bevorzugt Carboxylatgruppen, verfügt und wenigstens ein Teil der Komponenten (A) und/oder (B) mehr als 2 Hydroxyl- bzw. gegebenenfalls blockierte Isocyanatgruppen pro Molekül enthält und

(2) die so erhaltene Dispersion anschließend so hoch erhitzt wird, daß die Komponenten (A) und (B) zu vernetzten Polymermikroteilchen umgesetzt werden.

3. Dispersionen oder Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 2 dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente (A) ein Polyesterpolyol eingesetzt worden ist bzw. wird, dessen Moleküle im Durchschnitt je eine Carboxylatgruppe und mindestens zwei Hydroxylgruppen tragen.

4. Dispersionen oder Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3 dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente (B) Polyisocyanatverbindungen eingesetzt worden sind bzw. werden, deren Isocyanat-

gruppen an (cyclo)aliphatische Reste gebunden sind und zumindest teilweise mit Malonsäurediester, bevorzugt Malonsäurediethylester, blockiert sind.

5. Dispersionen oder Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4 dadurch gekennzeichnet, daß das Gemisch aus den Komponenten (A) und (B) in Form einer Lösung bzw. Dispersion in einem mit Wasser mischbaren, unter 100° C siedenden, gegenüber Isocyanatgruppen inerten organischen Lösungsmittel bzw. Lösungsmittelgemisch, bevorzugt Methyläthylketon, in dem wäßrigen Medium dispergiert worden ist bzw. wird.

6. Dispersionen oder Verfahren nach Anspruch 5 dadurch gekennzeichnet, daß das organische Lösungsmittel bzw. Lösungsmittelgemisch vor der Umsetzung der Komponenten (A) und (B) bei einer Temperatur, die unter der zur Bildung von vernetzten Polymermikroteilchen notwendigen Reaktionstemperatur liegt, abdestilliert worden ist bzw. wird.

7. Dispersionen oder Verfahren nach Anspruch 5 dadurch gekennzeichnet, daß das organische Lösungsmittel bzw. Lösungsmittelgemisch bei einer Temperatur abdestilliert worden ist bzw. wird, die mindestens so hoch wie die zur Bildung von vernetzten Polymermikroteilchen notwendige Reaktionstemperatur ist.

8. Dispersionen oder Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7 dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung der Komponenten (A) und (B) zu vernetzten Polymermikroteilchen bei einem Festkörper von 30 Gew. % durchgeführt worden ist bzw. wird und der Festkörper im Laufe der Vernetzungsreaktion kontinuierlich herabgesetzt worden ist bzw. wird.

9. Beschichtungszusammensetzung, bestehend aus einer Dispersion von vernetzten Polymermikroteilchen in einem wäßrigen Medium, die neben den Polymermikroteilchen auch noch weiteres filmbildendes Material, Pigmente und weitere übliche Additive enthalten kann und sich vorzugsweise zur Herstellung von Basisschichten mehrschichtiger, schützender und/oder dekorativer Überzüge eignet dadurch gekennzeichnet, daß die Dispersion von vernetzten Polymermikroteilchen in einem wäßrigen Medium hergestellt worden ist, indem

(1) ein Gemisch aus den Komponenten (A) und (B) in einem wäßrigen Medium dispergiert worden ist, wobei

— die Komponente (A) aus einem oder mehreren mindestens 2 Hydroxylgruppen enthaltenden Polyesterpolyolen und

— die Komponente (B) aus einer oder mehreren Polyisocyanatverbindungen, deren Isocyanatgruppen zumindest teilweise in blockierter Form vorliegen,

besteht und wobei die Komponenten (A) und/oder (B) über eine zur Bildung einer stabilen Dispersion ausreichenden Anzahl ionischer Gruppen, bevorzugt Carboxylatgruppen, verfügt und wenigstens ein Teil der Komponenten (A) und/oder (B) mehr als 2 Hydroxyl- bzw. gegebenenfalls blockierte Isocyanatgruppen pro Molekül enthält und

(2) die so erhaltene Dispersion anschließend so hoch erhitzt worden ist, daß die Komponenten (A) und (B) zu vernetzten Polymermikroteil-

chen umgesetzt worden sind.

10. Verwendung der Dispersionen nach einem der Ansprüche 1 bis 8 in Beschichtungszusammensetzungen.

#### Beschreibung

Die Erfindung betrifft Dispersionen von vernetzten Polymermikroteilchen in wäßrigen Medien.

Es ist ein erklärtes Ziel der Lackhersteller, den Anteil an organischen Lösungsmitteln in Beschichtungszusammensetzungen so weit wie möglich herabzusetzen.

Ein Weg zur Erreichung dieses Zieles besteht in der Entwicklung von wasserverdünnbaren Beschichtungszusammensetzungen.

Insbesondere auf dem Gebiet der Automobilackierung, aber auch in anderen Bereichen, besteht ein großes Interesse an wäßrigen Lacksystemen.

In der Automobilackierung haben sich Mehrschichtlackierungen des "Basecoat-Clearcoat"-Typs vor allem für Metalleffektlackierungen weitgehend durchgesetzt.

"Basecoat-Clearcoat"-Lackierungen werden hergestellt, indem nach Vorlackierung eines pigmentierten Basislackes und kurzer Abluftzeit ohne Einbrennschritt (Naß-in-naß-Verfahren) ein Klarlack überlackiert wird und anschließend Basislack und Klarlack zusammen eingebrannt werden.

Es hat nicht an Versuchen gefehlt, zumindest die Basis-schichten dieser Zweischichtsysteme aus wäßrigen Überzugszusammensetzungen herzustellen.

Die Überzugsmittel zur Herstellung dieser Basis-schichten müssen nach dem heute üblichen rationalen "Naß-in-naß"-Verfahren verarbeitbar sein, d. h. sie müssen nach einer möglichst kurzen Vortrocknungszeit ohne Einbrennschritt mit einer (transparenten) Deckschicht überlackiert werden können, ohne störende Anlöseerscheinungen und "strike in"-Phänomene zu zeigen.

Bei der Entwicklung von Überzugsmitteln für Basis-schichten von Metalleffektlacken müssen außerdem noch weitere Probleme gelöst werden. Der Metalleffekt hängt entscheidend von der Orientierung der Metallpigmentteilchen im Lackfilm ab. Ein im "Naß-in-naß"-Verfahren verarbeitbarer Metalleffekt-Basislack muß demnach Lackfilme liefern, in denen die Metallpigmente nach der Applikation in einer günstigen räumlichen Orientierung vorliegen und in denen diese Orientierung schnell so fixiert wird, daß sie im Laufe des weiteren Lackierprozesses nicht gestört werden kann.

Die Ersetzung der in den konventionellen Lacksystemen eingesetzten organischen Lösungsmittel zieht eine Reihe von Problemen nach sich.

So ist zum Beispiel die Rheologie (Viskositätsverlauf während der Applikation, Pseudoplastizität, Thixotropie, Verlauf und Ablaufeigenschaften) konventioneller Lacksysteme mit relativ einfachen Mitteln über das Abdunstverhalten der verwendeten organischen Lösungsmittel bzw. Lösungsmittelgemische gezielt zu steuern. Diese Möglichkeiten können bei wäßrigen Systemen nur in sehr eingeschränktem Umfang bzw. gar nicht genutzt werden.

Nun ist aber gerade bei der Herstellung qualitativ hochwertiger Mehrschichtlackierungen, insbesondere Metalleffektlackierungen, eine Steuerung der rheologischen Eigenschaften der eingesetzten Beschichtungszusammensetzungen von äußerst großer Wichtigkeit.

So wirkt sich z. B. ein schneller Viskositätsanstieg nach der Applikation sehr günstig auf die Orientierung

und Fixierung der Metallpigmentteilchen in Metalleffekt-Basislacken aus.

Aber auch bei anderen Beschichtungsverfahren — insbesondere bei durch Spritzapplikation aufgetragenen Überzügen — hängt die Qualität der erhaltenen Beschichtungen in starkem Maße von den rheologischen Eigenschaften der verwendeten Beschichtungszusammensetzungen ab.

Es ist bekannt, daß die rheologischen Eigenschaften von wäßrigen Beschichtungszusammensetzungen durch Zugabe von vernetzten Polymermikroteilchen beeinflusst werden können.

Weiter ist bekannt, daß bei der Herstellung von Mehrschichtüberzügen des Basecoat-Clearcoat-Typs die oben erwähnten störenden Anlöseerscheinungen und strike-in-Phänomene zurückgedrängt werden, wenn Basisbeschichtungszusammensetzungen eingesetzt werden, die vernetzte Polymermikroteilchen enthalten.

So wird in der EP 38 127 ein Verfahren zur Herstellung mehrschichtiger Überzüge des Basecoat-Clearcoat-Typs offenbart, bei dem wäßrige Basisbeschichtungszusammensetzungen verwendet werden, die stabil dispergierte, vernetzte Polymermikroteilchen enthalten und einen pseudoplastischen oder thixotropen Charakter aufweisen.

Bei der Inkorporation von vernetzten Polymermikroteilchen in Beschichtungszusammensetzungen kann es zu Störungen kommen, die auf Unverträglichkeiten zwischen den Mikroteilchen und anderen Lackbestandteilen, insbesondere zwischen Mikroteilchen und den übrigen Bindemittelkomponenten zurückzuführen sind.

Wenn z. B. der Brechungsindex der vernetzten Polymermikroteilchen nicht sorgfältig auf den Brechungsindex der übrigen Bindemittelbestandteile abgestimmt wird, dann kommt es von infolge von Lichtstreuungseffekten zur Bildung von trüben Lackfilmen.

Untersuchungen haben gezeigt, daß wäßrige Beschichtungszusammensetzungen, die Polyurethane und gegebenenfalls auch noch Polyester als Hauptbindemittelbestandteile enthalten, sehr vorteilhafte Eigenschaften aufweisen und insbesondere für einen Einsatz als Basisbeschichtungszusammensetzungen in Zweischichtmetalleffektlackierungen des Basecoat-Clearcoat-Typs gut geeignet sind (vgl. z. B. US-PS 45 58 090).

Wenn in solche Beschichtungszusammensetzungen die in der EP 38 127 als besonders geeignet herausgehobenen Mikroteilchen aus vernetzten Acrylpolymeren eingearbeitet werden, dann werden oft auf Unverträglichkeiten zwischen den Mikroteilchen und den übrigen Bindemittelkomponenten zurückzuführende Störungen, insbesondere Trübungserscheinungen in den erhaltenen Lackierungen beobachtet.

In der EP 38 127 wird darauf hingewiesen, daß die vernetzten Polymermikroteilchen auch aus vernetzten Polykondensaten, wie z. B. vernetzten Polyester-mikroteilchen bestehen können. Es wird aber auch bemerkt, daß es Schwierigkeiten bereiten kann, wirklich vernetzte Polykondensate, wie z. B. Polyester, herzustellen.

In der in der EP 38 127 zitierten GB 14 03 794 wird ein Verfahren zur Herstellung von Dispersionen von Polymermikroteilchen in organischen Lösungsmitteln beschrieben, das sowohl auf Polymere, die über Polyadditions-, als auch auf Polymere, die über Polykondensationsreaktionen gewonnen werden, anwendbar sein soll.

Dieses Verfahren kann aber nur in den Fällen angewandt werden, in denen eines der Monomere bei der

Polymerisationstemperatur fest und in dem organischen Reaktionsmedium schwer löslich ist und die eventuell noch vorhandenen übrigen Monomere in dem organischen Reaktionsmedium merklich löslich sind.

Im ersten Schritt des in der GB 14 03 794 offenbarten Verfahrens wird das feste, schwer lösliche Monomer mit Hilfe von Mahlprozessen in dem organischen Reaktionsmedium, das ein geeignetes Stabilisierungsmittel enthält, dispergiert. Dann wird die Dispersion, die gegebenenfalls noch weitere Monomere enthält, auf die Polymerisationstemperatur erhitzt. Die Polymerisation muß in Gegenwart eines das entstehende Polymer stabilisierenden Stabilisators durchgeführt werden.

Das in der GB 14 03 794 beschriebene Verfahren ist aus einer Reihe von Gründen für eine Synthese von vernetzten Polymermikrogeleilchen, die mit Aussicht auf Erfolg in wäßrigen Systemen anstelle von vernetzten Acrylpolymermikrogeleilchen eingesetzt werden könnten, nicht geeignet:

- 1) Das Verfahren ist äußerst aufwendig und liefert zunächst nur Dispersionen in organischen Medien, die nachträglich in wäßrige Dispersionen überführt werden müssen.
- 2) Die Monomerauswahl ist durch die Bedingungen hinsichtlich des Schmelzpunktes und der Löslichkeit sehr stark eingeschränkt, und eine gezielte Synthese einer großen Palette von "maßgeschneiderten" Polymermikrogeleilchen ist nicht möglich.
- 3) Nach dem in der GB 14 03 794 beschriebenen Verfahren können keine wäßrigen Dispersionen von vernetzten Polymermikrogeleilchen mit einem Durchmesser, der unter einem Mikrometer liegt, hergestellt werden. (Wäßrige Dispersionen, die Teilchen mit einem Durchmesser von über 1 µm enthalten, zeigen Sedimentationserscheinungen und sind als Rheologiehilfsmittel im allgemeinen unbrauchbar und können zu Störungen im fertigen Lackfilm führen.)

Die der vorliegenden Erfindung zugrundeliegende Aufgabenstellung bestand demnach darin, Dispersionen von vernetzten Polymermikrogeleilchen in wäßrigen Medien herzustellen, mit deren Hilfe die rheologischen Eigenschaften von wäßrigen Beschichtungszusammensetzungen beeinflussbar sind, die als Bestandteile in Basisbeschichtungszusammensetzungen des Basecoat-Clearcoat-Typs die oben erläuterten positiven Wirkungen zeigen und die mit möglichst wenig Aufwand insbesondere auf wäßrige Beschichtungszusammensetzungen, die Polyurethane und gegebenenfalls auch noch Polyester als Hauptbindemittelbestandteile enthalten, optimal abgestimmt werden können.

Diese Aufgabe wird überraschenderweise durch Dispersionen von vernetzten Polymermikrogeleilchen in wäßrigen Medien gelöst, die dadurch gekennzeichnet sind, daß die Dispersionen hergestellt worden sind, indem

- (1) ein Gemisch aus Komponenten (A) und (B) in einem wäßrigen Medium dispergiert worden ist, wobei

- die Komponente (A) aus einem oder mehreren mindestens 2 Hydroxylgruppen enthaltenden Polyesterpolyolen und
- die Komponente (B) aus einer oder mehreren Polyisocyanatverbindungen, deren Isocyanatgruppen zumindest teilweise in blockier-

ter Form vorliegen

besteht und wobei die Komponente (A) und/oder (B) über eine zur Bildung einer stabilen Dispersion ausreichenden Anzahl ionischer Gruppen, bevorzugt Carboxylatgruppen, verfügt und wenigstens ein Teil der Komponente (A) und/oder (B) mehr als 2 Hydroxyl- bzw. gegebenenfalls bzw. gegebenenfalls blockierte Isocyanatgruppen pro Molekül enthält und

(2) die so erhaltene Dispersion anschließend so hoch erhitzt worden ist, daß die Komponenten (A) und (B) zu vernetzten Polymermikrogeleilchen umgesetzt worden sind.

Mit Hilfe der erfindungsgemäßen Dispersionen können die rheologischen Eigenschaften wäßriger Beschichtungszusammensetzungen gezielt beeinflusst werden.

Für eine befriedigende Lösung der der vorliegenden Erfindung zugrundeliegenden Aufgabenstellung ist es erforderlich, daß der Durchmesser der in den erfindungsgemäßen Dispersionen enthaltenden vernetzten Polymermikrogeleilchen unter einem Mikrometer, bevorzugt zwischen 0,05 bis 0,2 µm liegt.

Ein großer Vorteil der erfindungsgemäßen Dispersionen ist darin zu sehen, daß die Teilchengröße der vernetzten Polymermikrogeleilchen mit einfachen Mitteln (z. B. über die Menge der in den Ausgangskomponenten (A) und (B) enthaltenen ionischen Gruppen) gesteuert werden kann und daß mühelos vernetzte Teilchen mit einem Durchmesser unter 1 µm, bevorzugt 0,05 bis 0,2 µm, erhalten werden können.

Daneben kann aber auch das Quellverhalten der vernetzten Teilchen auf einfache Weise innerhalb eines großen Rahmens gezielt beeinflusst werden.

Während bei den Polymermikrogeleilchen auf Basis von Vinylmonomeren im wesentlichen immer nur eine Modifizierung der Polymerseitenketten möglich ist, kann bei den erfindungsgemäßen Mikrogeleildispersionen die Netzwerkstruktur der Teilchen durch gezielten Einbau bestimmter Kettensegmente beeinflusst werden.

Es ist bekannt, daß das Fließverhalten von wäßrigen Dispersionen u. a. stark von der Größe und dem Quellverhalten der in den Dispersionen enthaltenen Teilchen abhängig ist.

Eine innerhalb eines breiten Rahmens mit einfachen Mitteln durchführbare, gezielte Beeinflussung dieser beiden Parameter ist bei den zum Stand der Technik gehörenden wäßrigen Dispersionen, insbesondere Dispersionen auf Basis von Acrylpolymeren, nicht möglich.

Da die in den erfindungsgemäßen Dispersionen enthaltenen Polymermikrogeleilchen in ihrer chemischen Zusammensetzung innerhalb eines überaus großen Rahmens auf einfache Weise variierbar sind, können die erfindungsgemäßen Dispersionen mit einfachen Mitteln optimal auf die in den Beschichtungszusammensetzungen sonst noch enthaltenen Bindemittelkomponenten abgestimmt werden.

So lassen sich die erfindungsgemäßen Dispersionen zu wäßrigen Beschichtungszusammensetzungen verarbeiten, aus denen vor allem in den Fällen, in denen Polyurethane und gegebenenfalls auch noch Polyester als Hauptbindemittelbestandteile enthalten sind, Beschichtungen herstellbar sind, die ausgezeichnete optische Eigenschaften und keinerlei Trübungen aufweisen.

Beim Einsatz der erfindungsgemäßen Dispersionen in Basisbeschichtungszusammensetzungen zur Herstellung von im Naß-in-naß-Verfahren applizierten Mehr-

schichtüberzügen des Basecoat-Clearcoat-Typs — insbesondere von Metalleffektlackierungen — werden ausgezeichnete Mehrschichtlackierungen erhalten, die keinerlei strike-in- und im Fall von Metalllackierungen auch keine Wolkenbildungsphänomene und einen ausgezeichneten Metalleffekt zeigen.

Die besten Ergebnisse werden auch hier mit Beschichtungszusammensetzungen erzielt, die Polyurethane und gegebenenfalls auch noch Polyester als Hauptbindemittelkomponenten enthalten.

Es können aber auch mit anderen Bindemittelsystemen Ergebnisse erzielt werden, die oft besser sind als die, die mit Mikroteilchen auf Basis von Acrylpolymeren als einzige Mikroteilchenkomponente erzielbar sind.

In manchen Fällen hat es sich als vorteilhaft erwiesen, den erfindungsgemäßen Beschichtungszusammensetzungen Mikroteilchen aus Acrylpolymeren zuzumischen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung der oben diskutierten Dispersionen, das dadurch gekennzeichnet ist, daß die Dispersionen hergestellt werden, indem

- (1) ein Gemisch aus den Komponenten (A) und (B) in einem wäßrigen Medium dispergiert wird, wobei
  - die Komponente (A) aus einem oder mehreren mindestens 2 Hydroxylgruppen enthaltenden Polyesterpolyolen und
  - die Komponente (B) aus einer oder mehreren Polyisocyanatverbindungen, deren Isocyanatgruppen zumindest teilweise in blockierter Form vorliegen, besteht und

wobei die Komponente (A) und/oder (B) über eine zur Bildung einer stabilen Dispersion ausreichenden Anzahl ionischer Gruppen, bevorzugt Carboxylatgruppen, verfügt und wenigstens ein Teil der Komponente (A) und/oder (B) mehr als 2 Hydroxylgruppen bzw. gegebenenfalls blockierte Isocyanatgruppen pro Molekül enthält und

- (2) die so erhaltene Dispersion anschließend so hoch erhitzt wird, daß die Komponenten (A) und (B) zu vernetzten Polymermikroteilchen umgesetzt werden.

In "Aqueous Dispersions of Crosslinked Polyurethanes" (Tirpak & Markusch, Proc. 12th Waterborne and Higher Solids Coatings Symp., New Orleans 1985, 159—73) (I) wird eine Übersicht über die gebräuchlichen Techniken zur Herstellung von wäßrigen, unter anderem auch für Beschichtungszwecke einsetzbaren Polyurethandispersionen gegeben.

Weiter wird in (I) unter Bezugnahme auf die US-PS 38 70 684 von Versuchen zur Herstellung von Dispersionen vernetzter, harnstoffgruppenhaltiger Polymermikroteilchen in einem wäßrigen Medium berichtet, bei denen in wäßriger Phase dispergierte, endständige Isocyanatgruppen aufweisende Polyurethanionomere mit Polyaminen vernetzt werden. Dieses Verfahren ist auf die Verwendung von Polyaminen als Vernetzungsmittel beschränkt und ermöglicht nur die Herstellung von instabilen, sedimentierenden, redispersierbaren wäßrigen Dispersionen, die aus Teilchen mit einem Durchmesser von 1 bis 1000 µm bestehen.

Die US 38 70 684 enthält keinerlei Hinweise darauf, daß die dort offenbarten Dispersionen als Hilfsmittel im oben diskutierten Sinn in wäßrigen Beschichtungszusammensetzungen einsetzbar sind.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren werden da-

gegen stabile wäßrige Dispersionen erhalten, die vernetzte Polymermikroteilchen enthalten, deren Durchmesser unter 1 µm, bevorzugt zwischen 0,05 bis 0,2 µm liegt.

- 5 Es ist selbstverständlich auch möglich, nach dem erfindungsgemäßen Verfahren Polymermikroteilchen herzustellen, deren Durchmesser über 1 µm liegt.

Nach (I) soll das in der US-PS 38 70 684 beschriebene Verfahren zu stabilen wäßrigen Dispersionen mit ausgezeichneten Filmbildungseigenschaften führen, wenn die endständige Isocyanatgruppen aufweisenden Polyurethanionomere durch Einführung von Polyoxyethylenblöcken modifiziert worden sind (vgl. US-PS 44 08 008).

- 15 Aber auch dieses Verfahren erlaubt nur in Ausnahmefällen eine reproduzierbare, kontrollierte Synthese von vernetzten Polymermikroteilchen, deren Durchmesser unter 1 µm liegt, und der Fachmann ist auch hier bei der Auswahl des Polyurethanionomers, das ja zwingend Polyoxyethylenheiten enthalten muß, eingeschränkt, wodurch die Möglichkeiten einer gezielten Anpassung der Polymermikroteilchen an das übrige Bindemittelsystem extrem eingeschränkt werden.

Die US-PS 42 93 679 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung wäßriger Dispersionen vernetzter, harnstoffgruppenhaltiger Polymermikroteilchen, bei dem ein hydrophiles, freie Isocyanatgruppen aufweisendes Präpolymer, das aus einem mindestens zu 40 Gew.-% aus Ethylenoxideinheiten bestehenden Polyol und einer Polyisocyanatverbindung hergestellt worden ist, in einem wasserlöslichen organischen Lösungsmittel gelöst und anschließend unter Rühren mit Wasser in großem Überschuß umgesetzt wird.

Bei diesem Verfahren hängt die Größe der entstehenden Teilchen ganz wesentlich von der Viskosität der Präpolymerlösung, der Rührgeschwindigkeit und dem Zusatz von oberflächenaktiven Substanzen ab.

Zur Herstellung von Teilchen mit einem Durchmesser 1 µm müssen relativ niedrig viskose Präpolymerlösungen mit hochleistungsfähigen Schnellrührern und unter Zusatz von oberflächenaktiven Substanzen verarbeitet werden.

Diese Verfahrensbedingungen bringen große Nachteile mit sich.

Es treten Probleme mit der Reproduzierbarkeit auf; die Verwendung von Schnellrührern ist mit großem technischen Aufwand verbunden, und der Zusatz von oberflächenaktiven Verbindungen beeinträchtigt die erzielbare Qualität der Beschichtungen.

Ein weiterer gravierender Nachteil des in der US-PS 42 93 679 offenbarten Verfahrens ist der, daß die einsetzbaren Präpolymere auf Substanzen beschränkt sind, die zu mindestens 40 Gew.-% aus Ethylenoxideinheiten bestehen und einen stark hydrophilen Charakter haben.

Damit ist es dem Fachmann nicht mehr möglich, maßgeschneiderte Mikrogele darzustellen, weil er in der Wahl der Ausgangsverbindungen in einem hohen Maß festgelegt ist.

Außerdem führt der hohe Anteil an hydrophilen Molekülgruppierungen zu feuchtigkeitsempfindlichen Filmen.

Schließlich ist noch darauf hinzuweisen, daß auch in den beiden US-Patentschriften US-44 08 008 und US-42 93 679 keinerlei Hinweise darauf zu finden sind, daß die dort offenbarten Dispersionen als Hilfsmittel im oben diskutierten Sinn in wäßrigen Beschichtungszusammensetzungen einsetzbar sind.

Im folgenden sollen die erfindungsgemäßen Disper-



sionen und das Verfahren zu ihrer Herstellung näher erläutert werden:

Der erste Schritt zur Herstellung der erfindungsge-  
mäßigen Dispersionen besteht in der Bereitstellung einer  
Mischung aus den Komponenten (A) und (B), wobei  
darauf zu achten ist, daß die Komponenten (A) und/oder  
(B) über eine zur Bildung einer stabilen Dispersion aus-  
reichenden Anzahl ionischer Gruppen, bevorzugt Carboxylatgruppen, verfügen und daß wenigstens ein Teil  
der Komponente (A) und/oder (B) mehr als 2 Hydroxyl-  
bzw. gegebenenfalls verkappte Isocyanatgruppen pro  
Molekül enthält.

Unter dem Begriff "stabile Dispersion" sind Disper-  
sionen gemeint, in denen die dispergierten Teilchen erst  
nach der Applikation und der Abgabe des Dispergier-  
mediums koagulieren.

In manchen Fällen kann es nützlich sein, außer ioni-  
schen Gruppen weitere stabilisierende Gruppen, wie  
z. B. Polyoxyalkylengruppen, in die Komponenten (A)  
und/oder (B) zu inkorporieren.

Es kann sowohl anionisch als auch kationisch stabili-  
siert werden, wobei die anionische Stabilisierung, be-  
vorzugt über Carboxylatgruppen, bevorzugt ist.

Prinzipiell gesehen ist es gleichgültig, ob die Kompo-  
nente (A) oder die Komponente (B) oder ob beide die  
ionischen Gruppen über salzartige bzw. zur Salzbildung  
befähigte Gruppierungen in das Gemisch einbringen.

Bevorzugterweise werden jedoch Gemische einge-  
setzt, in denen nur die (A) Komponente die zur Bildung  
einer stabilen Dispersion mit der jeweils gewünschten  
Teilchengröße notwendigen salzartigen bzw. zur Salz-  
bildung befähigten Gruppierungen aufweist und die  
Komponente (B) frei von solchen Gruppierungen ist.

Die Ermittlung der für die Bildung einer stabilen Dis-  
persion optimalen Konzentration an ionischen Gruppen  
in dem Gemisch aus den Komponenten (A) und (B) ist  
vom Durchschnittsfachmann mit Hilfe einfacher Routi-  
neuntersuchungen durchführbar. Die zur Bildung einer  
stabilen Dispersion in der Regel notwendige Konzen-  
tration an ionischen Gruppen liegt zwischen 0,01 bis 2  
Milliäquivalenten pro Gramm Gemisch aus den Kom-  
ponenten (A) und (B).

Die gegebenenfalls notwendige Neutralisierung von  
zur Salzbildung befähigten Gruppen mit Hilfe von Basen  
bzw. Säuren erfolgt vorzugsweise kurz vor der Disper-  
gierung bzw. während der Dispergierung des aus  
den Komponenten (A) und (B) bestehenden Gemisches  
in dem wäßrigen Dispergiermedium.

Als zur Salzbildung befähigte Gruppen kommen vor  
allem Carboxyl- und Sulfonsäuregruppen in Betracht.  
Diese Gruppen werden bevorzugt mit einem tertiären  
Amin neutralisiert.

Geeignete tertiäre Amine zur Neutralisation der zur  
Anionenbildung befähigten Gruppen sind beispielsweise  
Trimethylamin, Triäthylamin, Dimethylanilin, Di-  
äthylanilin, Triphenylamin, N,N Dimethylethanolamin,  
Morpholin und dergleichen.

Der Gehalt an ionischen Gruppen bzw. der Neutrali-  
sationsgrad der zur Salzbildung geeigneten Gruppie-  
rungen ist ein wichtiger Parameter, über den die Größe  
der entstehenden vernetzten Polymerelemente ge-  
steuert werden kann.

Bei der Bereitstellung des aus den Komponenten (A)  
und (B) zusammengesetzten Gemisches ist darauf zu  
achten, daß es vor der Dispergierung der Mischung in  
dem wäßrigen Dispergiermedium zu keinerlei Vorver-  
netzungsreaktionen zwischen den Komponenten (A)  
und (B) kommt.

Die Komponente (A) besteht aus einem oder mehreren  
mindestens 2 Hydroxylgruppen enthaltenden Poly-  
esterpolyolen.

Beispiele geeigneter Polyesterpolyole sind insbeson-  
dere die in der Polyurethanchemie an sich bekannten  
Umsetzungsprodukte von mehrwertigen Polyolen mit  
Polycarbonsäuren bzw. Polycarbonsäureanhydriden.

Zur Herstellung der Polyesterpolyole geeignete Po-  
lyole sind z. B. Ethylenglykol, Propandiol-1,2 und -1,3,  
Butandiol-1,3 und -1,4, die isomeren Pentandiole, Hex-  
andiole oder Oktandiole, wie z. B. 2-Ethylhexandiol-1,3,  
Trimethylolpropan, Glycerin, Bishydroxymethylcyclo-  
hexan, Erythrit, Mesoerythrit, Arabit, Adonit, Xylit,  
Mannit, Sorbit, Dulcit, Hexantriol, (Poly-)Pentaerythri-  
tol usw.

Die zur Herstellung der Polyesterpolyole geeigneten  
Polycarbonsäuren bestehen in erster Linie aus nieder-  
molekularen Polycarbonsäuren oder ihren Anhydriden  
mit 2—18 Kohlenstoffatomen im Molekül.

Di- und Tricarbonsäuren werden bevorzugt einge-  
setzt.

Geeignete Säuren sind beispielsweise Oxalsäure,  
Bernsteinsäure, Fumarsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure,  
Terephthalsäure, Tetrahydrophthalsäure, Hexa-  
hydrophthalsäure, Adipinsäure, Acelainsäure, Sebacin-  
säure, Maleinsäure, Glutarsäure, Hexachlorheptandi-  
carbonsäure, Tetrachlorphthalsäure und Trimellithsäure.  
Anstelle dieser Säuren können auch ihre Anhydride,  
soweit diese existieren, eingesetzt werden.

Es können auch Polyesterpolyole als Komponente  
(A) eingesetzt werden, die durch Polymerisation von  
Laktomen hergestellt worden sind.

Besonders gute Resultate sind mit Polyesterpolyolen  
erzielt worden, deren Moleküle im Durchschnitt je eine  
Carboxylatgruppe und mindestens zwei, bevorzugt  
mehr als zwei Hydroxylgruppen tragen.

Die (A) Komponente wird bevorzugterweise so aus-  
gewählt, daß sie für sich alleine in dem wäßrigen Medi-  
um stabil dispergiert werden kann. Die Zusammenhän-  
ge zwischen dem Aufbau von Polyesterpolyolen (Säure-  
zahl, Molekulargewicht...) und deren Dispergierver-  
halten sind dem Durchschnittsfachmann gut bekannt  
und er kann mit Hilfe einiger weniger orientierter Vor-  
versuche die zur Lösung der jeweiligen Problemstellung  
optimale Polyesterpolyolkomponente auswählen.

In den Fällen, in den die Komponente (B) für sich  
alleine in dem wäßrigen Medium stabil dispergiert wer-  
den kann, können auch Polyesterpolyole verwendet  
werden, die für sich allein nicht ohne weiteres in dem  
wäßrigen Medium stabil dispergierbar sind.

Es ist auch möglich, den als (A) Komponente einge-  
setzten Polyesterpolyolen noch weitere Verbindungen  
zuzusetzen, die gegenüber Isocyanatgruppen reaktive  
Gruppen enthalten. Dabei ist sorgfältig darauf zu ach-  
ten, daß die aus den Komponenten gebildete Mischung  
in dem wäßrigen Medium stabil dispergierbar bleibt  
und daß die aus dieser Dispersion gebildeten vernetzten Po-  
lymermikroteilchen die gewünschte Größe aufweisen.

Als Beispiele für Verbindungen, die zu den die Kom-  
ponente (A) bildenden Polyesterpolyolen zugesetzt  
werden können, seien die in der Polyurethanchemie an  
sich bekannten Polyetherpolyole genannt.

Als Komponente (B) werden Polyisocyanatverbin-  
dungen eingesetzt, deren Isocyanatgruppen zumindest  
teilweise in blockierter Form vorliegen.

Als Blockierungsmittel kommen im Prinzip alle aus  
der Isocyanatchemie bekannten Blockierungsmittel in  
Frage.

Ganz besonders bevorzugte Blockierungsmittel sind jedoch die Diester der Malonsäure mit  $C_1$ - $C_8$ -Alkanolen wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, n-Butanol, Isobutanol, n-Hexanol, n-Oktanol oder Isooktanol, mit cycloaliphatischen Alkoholen, wie Cyclopentanol oder Cyclohexanol, und auch mit araliphatischen Alkoholen, wie Benzylalkohol oder 2-Phenylethanol.

Unter den Malonsäurediestern wird der Malonsäurediethylester als ganz besonders bevorzugtes Blockierungsmittel verwendet.

Als Polyisocyanatkomponenten kommen im Prinzip alle Isocyanatgruppen enthaltenden organischen Verbindungen in Frage. Als Beispiele seien genannt: Trimethylendiisocyanat, Tetramethylendiisocyanat, Pentamethylendiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat, Ethylethylendiisocyanat, 2,3-Dimethylethylendiisocyanat, 1-Methyltrimethylendiisocyanat, 1,3-Cyclopentylendiisocyanat, 1,4-Cyclohexylendiisocyanat, 1,2-Cyclohexylendiisocyanat, 1,3-Phenylendiisocyanat, 1,4-Phenylendiisocyanat, 2,4-Tolylendiisocyanat, 2,6-Tolylendiisocyanat, 4,4'-Biphenylendiisocyanat, 1,5-Naphthylendiisocyanat, 1,4-Naphthylendiisocyanat, 1-Isocyanatomethyl-5-isocyanato-1,3,3-trimethylcyclohexan, Bis-(4-isocyanatocyclohexyl)-methan, bis-(4-isocyanatophenyl)-methan, 4,4'-Diisocyanatodiphenylether und 2,3-Bis-(8-isocyanatoctyl)-4-octyl-5-hexyl-cyclohexen.

Es ist auch möglich, isocyanatgruppenhaltige Präpolymere als Polyisocyanatkomponenten einzusetzen.

Beispiele für geeignete Präpolymere sind Reaktionsprodukte aus Polyisocyanaten, Polyether- und/oder Polyesterpolyolen, gegebenenfalls üblichen Kettenverlängerern und gegebenenfalls Verbindungen, die vorzugsweise zwei gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppen und eine salzartige oder zur Salzbildung befähigte Gruppe enthalten.

Besonders gut geeignete Präpolymere sind Präpolymere, die hergestellt worden sind, indem aus Polyether- und/oder Polyesterdiolen, Diisocyanaten, gegebenenfalls üblichen Kettenverlängerern und Verbindungen, die zwei gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppen und mindestens eine zur Anionenbildung befähigte Gruppe aufweisen (z. B. Dihydroxypropionsäure, Dimethylolpropionsäure, Dihydroxybernsteinsäure, Dihydroxybenzoesäure,  $\alpha,\delta$ -Diaminoveralersäure, 3,4-Diaminobenzoesäure, 2,4-Diamino-Toluol-Sulfonsäure-(5), 4,4'-Diamino-Diphenylethersulfonsäure und dergleichen), ein endständiges Isocyanatgruppen aufweisendes Zwischenprodukt hergestellt worden ist, dessen freie Isocyanatgruppen anschließend mit einem mindestens 3 Hydroxylgruppen enthaltenden Polyol, vorzugsweise Triol, insbesondere Trimethylolpropan, weiter umgesetzt worden sind.

Bei der vorliegenden Erfindung werden die Polyisocyanatkomponenten bevorzugt eingesetzt, deren Isocyanatgruppen an (cyclo)aliphatische Reste gebunden sind und die zumindest teilweise mit Malonsäurediester, bevorzugt Malonsäurediethylester, blockiert sind.

Die Verwendung von Verbindungen dieses Typs als (B)-Komponenten bringt den großen Vorteil mit sich, daß die in dem wäßrigen Dispergiermedium durchgeführte Umsetzung der Komponenten (A) und (B) unter Normalbedingungen durchgeführt werden kann, weil die Abspaltung der Blockierungsmittel unter 100°C erfolgt.

Polyisocyanatverbindungen, die an aromatische Gruppen gebundene, zumindest teilweise mit Malonsäurediestern blockierte Isocyanatgruppen enthalten,

werden nur in Ausnahmefällen bei Verwendung spezieller Katalysatoren unterhalb 100°C deblockiert.

Die Verwendung von (B)-Komponenten, deren Blockierungsmittel erst bei Temperaturen über 100°C abgespalten werden, ist prinzipiell möglich, ermöglicht aber nicht mehr die besonders einfache Durchführung des Verfahrens unter Normalbedingungen, sondern erfordert Apparaturen, in denen die Umsetzung der Komponenten (A) und (B) unter erhöhtem Druck durchgeführt werden kann.

Die Komponente (B) wird in an sich bekannter Weise durch Umsetzung der Polyisocyanatkomponente mit dem Blockierungsmittel hergestellt.

Je nach Reaktivität der (B)-Komponente gegenüber der (A)-Komponente und Wasser ist es für eine problemlose Teilchenbildung und Vernetzungsreaktion in vielen Fällen ausreichend, wenn nur ein Teil der in der Komponente (B) vorhandenen Isocyanatgruppen in blockierter Form vorliegt.

Die Blockierung mit den ganz besonders bevorzugten Malonsäurediestern wird in an sich bekannter Weise (vgl. DE-OS 23 42 603 oder DE-OS 25 50 156) mit Hilfe basischer Katalysatoren, wie z. B. Natriumphenolat, Natriumethylat oder anderen Alkalialkoholaten durchgeführt.

Durch das Molverhältnis der Komponenten (A) und (B) und die Anzahl der in den Komponenten (A) und (B) enthaltenen gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Gruppen bzw. verkappten Isocyanatgruppen sowie die zur Herstellung der vernetzten Polymerelemente gewählten Reaktionsbedingungen kann die Vernetzungsdichte der entstehenden Polymerelemente beeinflusst werden.

Die Vernetzungsdichte wiederum korreliert in starkem Maße mit den rheologischen Eigenschaften der entstehenden Dispersionen.

So kann z. B. eine Abnahme des Vernetzungsgrades zu einem stärkeren Quellvermögen der Polymerelemente und daraus resultierend zu einer Steigerung des pseudoplastischen Fließverhaltens der gebildeten Dispersionen führen.

Das Quellverhalten der Polymerelemente kann auch über die chemische Natur der Komponenten (A) bzw. (B) gesteuert werden (Einbau von mehr oder weniger hydrophilen Molekülsegmenten; Einbau von mehr oder weniger starren Molekülteilen).

Besonders bevorzugte Gemische aus den Komponenten (A) und (B) bestehen aus Polyesterpolyolen, deren Moleküle im Durchschnitt je eine Carboxylgruppe und mindestens drei Hydroxylgruppen tragen und Triisocyanatverbindungen, deren Isocyanatgruppen an (cyclo)aliphatische Reste gebunden sind und die zumindest teilweise mit Malonsäurediester, bevorzugt Malonsäurediethylester, blockiert sind.

Das aus den Komponenten (A) und (B) bestehende Gemisch kann in Substanz in dem wäßrigen Dispergiermedium dispergiert werden.

Es ist jedoch vorteilhafter, die Komponenten (A) und (B) in einem mit Wasser mischbaren, gegenüber Isocyanatgruppen, inerten, vorzugsweise unter 100°C siedenden organischen Lösungsmittel zu lösen bzw. zu dispergieren und dann diese Lösung oder Dispersion in dem wäßrigen Dispergiermedium zu dispergieren.

Als Lösungs- bzw. Dispergiermittel für das aus den Komponenten (A) und (B) bestehende Gemisch sind prinzipiell alle mit Wasser mischbaren und gegenüber Isocyanatgruppen inerten organischen Lösungsmittel verwendbar.



Vorteilhafterweise werden organische Lösungsmittel mit einem Siedepunkt unter 100°C verwendet. Besonders gute Resultate können mit Aceton und Methyl-ethylketon erhalten werden.

Das wäßrige Dispergiemedium, in dem die Mischung aus (A) und (B) dispergiert wird, besteht aus Wasser, das auch noch organische Lösungsmittel enthalten kann. Als Beispiele für Lösungsmittel, die im Wasser vorhanden sein können, seien heterocyclische, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, ein- oder mehrwertige Alkohole, Ether, Ester und Ketone, wie z. B. N-Methylpyrrolidon, Toluol, Xylol, Butanol, Ethyl- und Butylglykol sowie deren Acetate, Butyldiglycol, Ethylenglykoldibutylether, Ethylenglykoldiethylether, Diethylenglykoldimethylether, Cyclohexanon, Methyl-ethylketon, Aceton, Isophoron oder Mischungen davon genannt.

Nach Überführung des aus (A) und (B) bestehenden Gemisches in das wäßrige Dispergiemedium wird eine stabile wäßrige Dispersion erhalten, die aus Teilchen besteht, deren Größe durch gezielte Variation der oben diskutierten Parameter beeinflussbar ist. Anschließend wird die so erhaltene Dispersion so hoch erhitzt, daß die Komponenten (A) und (B) zu vernetzten Polymerelementen umgesetzt werden.

Es ist überraschend, daß nach dem erfindungsgemäßen Verfahren Dispersionen mit den oben ausführlich dargelegten Vorteilen erhalten werden können, obwohl bei der Vernetzungsreaktion die Diisocyanatgruppen blockierende Komponente, insbesondere hydrophober Malonsäurediethylester, abgespalten wird.

Das zur Dispergierung bzw. Lösung des aus den Komponenten (A) und (B) bestehenden Gemisches verwendete organische Lösungsmittel kann vor der Umsetzung der Komponenten (A) und (B) bei einer Temperatur, die unter der zur Bildung von vernetzten Polymermikrogelelementen notwendigen Reaktionstemperatur liegt, gegebenenfalls im Vakuum abdestilliert werden; es ist aber auch möglich, das organische Lösungsmittel im Laufe der Vernetzungsreaktion abzudestillieren.

Bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Dispersionen wurde ein weiteres völlig überraschendes und vorerst schwer zu erklärendes Phänomen beobachtet: Wird die Umsetzung der Komponenten (A) und (B) bei einem Festkörper von >30 Gew.% durchgeführt und der Festkörper der Dispersion im Laufe der Vernetzungsreaktion herabgesetzt, dann entstehen Dispersionen, die ein höheres Maß an Strukturviskosität zeigen als Dispersionen, bei deren Herstellung die Komponenten (A) und (B) bei einem Festkörper unter 30 Gew.% umgesetzt worden sind.

Ganz besonders bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung bestehen darin, daß die oben näher erläuterten Dispersionen hergestellt worden sind, indem

(1) ein Gemisch aus den Komponenten (A) und (B) in einem wäßrigen Medium dispergiert worden ist, wobei

— die Komponente (A) aus Polyesterpolyolen, deren Moleküle im Durchschnitt je eine Carboxylatgruppe und mindestens zwei, bevorzugt mehr als zwei Hydroxylgruppen tragen und

— die Komponente (B) aus Polyisocyanatverbindungen, die bevorzugt mehr als zwei, zumindest zum Teil mit Malonsäurediestern, bevorzugt Malonsäurediethylester, verkappte an (cyclo)aliphatische Reste gebundene Isocyanatgruppen enthalten,

besteht und wobei das Gemisch aus den Komponenten (A) und (B) in einem mit Wasser mischbaren, unter 100°C siedenden, gegenüber Isocyanatgruppen inerten organischen Lösungsmittel, bevorzugt Aceton und/oder Methyl-ethylketon gelöst oder dispergiert worden ist, und

(2) die so erhaltene Dispersion anschließend so hoch erhitzt worden ist, daß die Komponenten (A) und (B) zu vernetzten Polymerelementen umgesetzt worden sind,

wobei das zur Lösung bzw. Dispergierung des aus den Komponenten (A) und (B) bestehenden Gemisches benutzte Lösungsmittel entweder vor der Umsetzung der Komponenten (A) und (B) bei einer Temperatur, die unter der zur Bildung der vernetzten Mikroelementen notwendigen Reaktionstemperatur oder bei einer Temperatur, die mindestens so hoch wie die zur Bildung der vernetzten Teilchen notwendigen Reaktionstemperatur ist, abdestilliert worden ist.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind auch Beschichtungszusammensetzungen, die neben den erfindungsgemäßen Dispersionen noch weiteres filmbildendes Material, gegebenenfalls Pigmente und weitere übliche Additive enthalten können und die sich vorzugsweise zur Herstellung von Basisschichten mehrschichtiger, schützender und/oder dekorativer Überzüge eignen.

Ganz besonders bevorzugte Beschichtungszusammensetzungen werden erhalten, wenn die erfindungsgemäßen Dispersionen in die in der Deutschen Patentanmeldung DE-35 45 618 offenbarten Beschichtungszusammensetzungen inkorporiert werden.

Die oben beschriebenen Beschichtungszusammensetzungen werden bevorzugt in Verfahren zur Herstellung von mehrschichtigen Überzügen auf Substratoberflächen verwendet, bei welchen

(1) als Basisbeschichtungszusammensetzung eine wäßrige Dispersion aufgebracht wird,

(2) aus der in Stufe (1) aufgetragenen Zusammensetzung ein Polymerfilm auf der Substratoberfläche gebildet wird,

(3) auf der so erhaltenen Basisschicht eine geeignete transparente Deckschichtzusammensetzung aufgebracht und anschließend

(4) die Basisschicht zusammen mit der Deckschicht eingebrannt wird.

Als Deckschichtzusammensetzungen sind grundsätzlich alle bekannten nicht oder nur transparent pigmentierten Überzugsmittel geeignet. Hierbei kann es sich um konventionelle lösungsmittelhaltige Klarlacke, wasserverdünnbare Klarlacke oder Pulverklarlacke handeln.

Als zu beschichtende Substrate kommen vor allem vorbehandelte Metallsubstrate in Frage, es können aber auch nicht vorbehandelte Metalle und beliebige andere Substrate wie z. B. Holz, Kunststoffe usw. unter Verwendung der erfindungsgemäßen Basisbeschichtungszusammensetzungen mit einer mehrschichtigen schützenden und/oder dekorativen Beschichtung überzogen werden.

Die Erfindung wird in den folgenden Beispielen näher erläutert. Alle Angaben über Teile und Prozentsätze sind Gewichtsangaben, falls nicht ausdrücklich etwas anderes festgestellt wird.

## Beispiel 1:

## Herstellung des Polyesterpolyols

Aus Hexandiol 1,6, Isophthalsäure und Trimellithsäureanhydrid (3 : 1 : 1) wird ein Polyester hergestellt mit einer SZ von 43 und einem OH-Äquivalentgewicht von 433. Dieser Polyester wird 80%ig in Methylethylketon gelöst.

## Herstellung des verkappten Isocyanates

333 g Isophorondiisocyanat werden in 200 g Methylethylketon gelöst und 0,5 g Dibutylzinndilaurat zugegeben. Dann werden portionsweise 67 g Trimethylolpropan so zugegeben, daß die Temperatur nicht über 70°C steigt. Nach 4 h beträgt der NCO-Gehalt 10%. Dann werden 150 g Malonsäurediethylester zugegeben, in denen 1,2 g Natriumphenolat gelöst wurden. Nach 3 h bei 70°C beträgt der NCO-Gehalt 3,64%.

## Herstellung der Mikrogeldispersion

500 g der Polyesterlösung und 500 g des verkappten Isocyanates werden in einem Vierhalskolben unter Rühren und unter Zugabe von zusätzlichen 200 g Methylethylketon gemischt. Zu dieser Mischung wird eine Lösung von 11 g Dimethylethanolamin in 750 g Wasser gegeben (Neutralisationsgrad 41%). Es entsteht eine milchig-weiße Dispersion. Das Methylethylketon wird nun bei max. 50°C im Vakuum abdestilliert. Die reinwäßrige Dispersion hat jetzt einen Festkörper von 45%. Zu 1 ml dieser Dispersion werden in einem Reagenzglas ca. 5 ml Tetrahydrofuran gegeben. Es entsteht eine völlig klare Lösung. Jetzt wird die Dispersion unter Rühren auf 90°C erhitzt und ca. 2 h bei 90–95°C gehalten. Man erhält eine wäßrige 45%ige koagulatfreie Dispersion vernetzter Teilchen.

## Beweis:

Zu 1 ml dieser Dispersion werden wieder 5 ml THF gegeben. Es entsteht eine weiß-bläuliche schimmernde Dispersion, die auch durch Zugabe von Dimethylformamid nicht in Lösung geht.

- Leerseite -



⑬ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Patentschrift  
⑩ DE 36 06 513 C 2

⑳ Aktenzeichen: P 36 06 513.7-44  
㉑ Anmeldetag: 28. 2. 86  
㉒ Offenlegungstag: 3. 9. 87  
㉓ Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: 7. 5. 98

㉔ Int. Cl.<sup>6</sup>:  
C 08 G 18/42  
C 08 G 18/80  
C 08 L 75/06  
C 08 J 3/03  
C 09 J 175/06

DE 36 06 513 C 2

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑬ Patentinhaber:  
BASF Coatings AG, 48165 Münster, DE

⑫ Erfinder:  
Hille, Hans-Dieter, 5060 Bergisch Gladbach, DE;  
Müller, Horst, 5000 Köln, DE; Döbelstein, Arnold,  
Dipl.-Chem. Dr., 4400 Münster, DE; Mayenfels,  
Peter, Dipl.-Chem. Dr., 8706 Höchberg, DE

⑬ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht  
gezogene Druckschriften:  
EP 00 00 607 A1

⑭ Dispersionen von vernetzten Polymerelementen in wässrigen Medien und Verfahren zur Herstellung dieser  
Dispersionen

⑮ Dispersionen von vernetzten Polymerelementen mit  
einem Durchmesser von unter einem Mikrometer in wäss-  
rigen Medien, dadurch gekennzeichnet, daß die Disper-  
sionen herstellbar sind, indem  
(1) ein Gemisch aus den Komponenten (A) und (B) in ei-  
nem wässrigen Medium dispergiert wird, wobei  
- die Komponente (A) aus einem oder mehreren minde-  
stens 2 Hydroxylgruppen enthaltenden Polyesterpoly-  
ol(en) und  
- die Komponente (B) aus einer oder mehreren Polyiso-  
cyanatverbindung(en), deren Isocyanatgruppen zumin-  
dest teilweise in blockierter Form vorliegen,  
besteht und das Gemisch aus den Komponenten (A) und  
(B) 0,01 bis 2 Milliäquivalente Carboxylatgruppen pro  
Gramm enthält und wenigstens ein Teil der Komponenten  
(A) und/oder (B) mehr als 2 Hydroxyl- bzw. gegebenen-  
falls blockierte Isocyanatgruppen pro Molekül enthält und  
(2) die so erhaltene Dispersion anschließend so hoch er-  
hitzt wird, daß die Komponenten (A) und (B) zu vernetzten  
Polymerelementen umgesetzt werden.

DE 36 06 513 C 2

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft Dispersionen von vernetzten Polymirkroteilchen in wäßrigen Medien.

Es ist ein erklärtes Ziel der Lackhersteller, den Anteil an organischen Lösungsmitteln in Beschichtungszusammensetzungen so weit wie möglich herabzusetzen.

Ein Weg zur Erreichung dieses Zieles besteht in der Entwicklung von wasserverdünnbaren Beschichtungszusammensetzungen.

Insbesondere auf dem Gebiet der Automobillackierung, aber auch in anderen Bereichen, besteht ein großes Interesse an wäßrigen Lacksystemen.

In der Automobillackierung haben sich Mehrschichtlackierungen des "Basecoat-Clearcoat"-Typs vor allem für Metalleffektlackierungen weitgehend durchgesetzt.

"Basecoat-Clearcoat"-Lackierungen werden hergestellt, indem nach Vorlackierung eines pigmentierten Basislackes und kurzer Abluftzeit ohne Einbrennschritt (Naß-in-naß-Verfahren) ein Klarlack überlackiert wird und anschließend Basislack und Klarlack zusammen eingebrannt werden.

Es hat nicht an Versuchen gefehlt, zumindest die Basis-schichten dieser Zweischichtsysteme aus wäßrigen Überzugszusammensetzungen herzustellen.

Die Überzugsmittel zur Herstellung dieser Basis-schichten müssen nach dem heute üblichen rationellen "Naß-in-naß"-Verfahren verarbeitbar sein, d.h. sie müssen nach einer möglichst kurzen Vortrocknungszeit ohne Einbrennschritt mit einer (transparenten) Deckschicht überlackiert werden können, ohne störende Anlöseerscheinungen und "strike in"-Phänomene zu zeigen.

Bei der Entwicklung von Überzugsmitteln für Basis-schichten von Metalleffektlacken müssen außerdem noch weitere Probleme gelöst werden. Der Metalleffekt hängt entscheidend von der Orientierung der Metallpigmentteilchen im Lackfilm ab. Ein im "Naß-in-naß"-Verfahren verarbeitbarer Metalleffekt-Basislack muß demnach Lackfilme liefern, in denen die Metallpigmente nach der Applikation in einer günstigen räumlichen Orientierung vorliegen und in denen diese Orientierung schnell so fixiert wird, daß sie im Laufe des weiteren Lackierprozesses nicht gestört werden kann.

Die Ersetzung der in den konventionellen Lacksystemen eingesetzten organischen Lösungsmittel zieht eine Reihe von Problemen nach sich.

So ist zum Beispiel die Rheologie (Viskositätsverlauf während der Applikation, Pseudoplastizität, Thixotropie, Verlauf und Ablaufeigenschaften) konventioneller Lacksysteme mit relativ einfachen Mitteln über das Abdunstverhalten der verwendeten organischen Lösungsmittel bzw. Lösungsmittelgemische gezielt zu steuern. Diese Möglichkeiten können bei wäßrigen Systemen nur in sehr eingeschränktem Umfang bzw. gar nicht genutzt werden.

Nun ist aber gerade bei der Herstellung qualitativ hochwertiger Mehrschichtlackierungen, insbesondere Metalleffektlackierungen, eine Steuerung der rheologischen Eigenschaften der eingesetzten Beschichtungszusammensetzungen von äußerst großer Wichtigkeit.

So wirkt sich z. B. ein schneller Viskositätsanstieg nach der Applikation sehr günstig auf die Orientierung und Fixierung der Metallpigmentteilchen in Metalleffekt-Basislacken aus.

Aber auch bei anderen Beschichtungsverfahren – insbesondere bei durch Spritzapplikation aufgetragenen Überzügen – hängt die Qualität der erhaltenen Beschichtungen in starkem Maße von den rheologischen Eigenschaften der verwendeten Beschichtungszusammensetzungen ab.

Es ist bekannt, daß die rheologischen Eigenschaften von

wäßrigen Beschichtungszusammensetzungen durch Zugabe von vernetzten Polymirkroteilchen beeinflusst werden können.

Weiter ist bekannt, daß bei der Herstellung von Mehrschichtüberzügen des Basecoat-Clearcoat-Typs die oben erwähnten störenden Anlöseerscheinungen und strike-in-Phänomene zurückgedrängt werden, wenn Basisbeschichtungszusammensetzungen eingesetzt werden, die vernetzte Polymirkroteilchen enthalten.

So wird in der EP 38 127 ein Verfahren zur Herstellung mehrschichtiger Überzüge des Basecoat-Clearcoat-Typs offenbart, bei dem wäßrige Basisbeschichtungszusammensetzungen verwendet werden, die stabil dispergierte, vernetzte Polymirkroteilchen enthalten und einen pseudoplastischen oder thixotropen Charakter aufweisen.

Bei der Inkorporation von vernetzten Polymirkroteilchen in Beschichtungszusammensetzungen kann es zu Störungen kommen, die auf Unverträglichkeiten zwischen den Mikroteilchen und anderen Lackbestandteilen, insbesondere zwischen Mikroteilchen und den übrigen Bindemittelkomponenten zurückzuführen sind.

Wenn z. B. der Brechungsindex der vernetzten Polymirkroteilchen nicht sorgfältig auf den Brechungsindex der übrigen Bindemittelbestandteile abgestimmt wird, dann kommt es von infolge von Lichtstreuungseffekten zur Bildung von trüben Lackfilmen.

Untersuchungen haben gezeigt, daß wäßrige Beschichtungszusammensetzungen, die Polyurethane und gegebenenfalls auch noch Polyester als Hauptbindemittelbestandteile enthalten, sehr vorteilhafte Eigenschaften aufweisen und insbesondere für einen Einsatz als Basisbeschichtungszusammensetzungen in Zweischichtmetalleffektlackierungen des Basecoat-Clearcoat-Typs gut geeignet sind (vgl. z. B. US-PS-4,558,090).

Wenn in solche Beschichtungszusammensetzungen die in der EP 38127 als besonders geeignet herausgehobenen Mikroteilchen aus vernetzten Acrylpolymeren eingearbeitet werden, dann werden oft auf Unverträglichkeiten zwischen den Mikroteilchen und den übrigen Bindemittelkomponenten zurückzuführende Störungen, insbesondere Trübungsercheinungen in den erhaltenen Lackierungen beobachtet.

In der EP 38127 wird darauf hingewiesen, daß die vernetzten Polymirkroteilchen auch aus vernetzten Polykondensaten, wie z. B. vernetzten Polyester-mikrogelteilchen bestehen können. Es wird aber auch bemerkt, daß es Schwierigkeiten bereiten kann, wirklich vernetzte Polykondensate, wie z. B. Polyester, herzustellen.

In der in der EP 38127 zitierten GB 1403794 wird ein Verfahren zur Herstellung von Dispersionen von Polymirkroteilchen in organischen Lösungsmitteln beschrieben, das sowohl auf Polymere, die über Polyadditions-, als auch auf Polymere, die über Polykondensationsreaktionen gewonnen werden, anwendbar sein soll.

Dieses Verfahren kann aber nur in den Fällen angewandt werden, in denen eines der Monomere bei der Polymerisationstemperatur fest und in dem organischen Reaktionsmedium schwer löslich ist und die eventuell noch vorhandenen übrigen Monomere in dem organischen Reaktionsmedium merklich löslich sind.

Im ersten Schritt des in der GB 1403794 offenbarten Verfahrens wird das feste, schwer lösliche Monomer mit Hilfe von Mahlprozessen in dem organischen Reaktionsmedium, das ein geeignetes Stabilisierungsmittel enthält, dispergiert. Dann wird die Dispersion, die gegebenenfalls noch weitere Monomere enthält, auf die Polymerisationstemperatur erhitzt. Die Polymerisation muß in Gegenwart eines das entstehende Polymer stabilisierenden Stabilisators durchgeführt werden.

Das in der GB 1403794 beschriebene Verfahren ist aus einer Reihe von Gründen für eine Synthese von vernetzten Polymernikrogeleilchen, die mit Aussicht auf Erfolg in wäßrigen Systemen anstelle von vernetzten Acrylpolymermikrogeleilchen eingesetzt werden könnten, nicht geeignet:

- 1) Das Verfahren ist äußerst aufwendig und liefert zunächst nur Dispersionen in organischen Medien, die nachträglich in wäßrige Dispersionen überführt werden müssen.
- 2) Die Monomerauswahl ist durch die Bedingungen hinsichtlich des Schmelzpunktes und der Löslichkeit sehr stark eingeschränkt, und eine gezielte Synthese einer großen Palette von "maßgeschneiderten" Polymermikrogeleilchen ist nicht möglich.
- 3) Nach dem in der GB 1403794 beschriebenen Verfahren können keine wäßrigen Dispersionen von vernetzten Polymermikrogeleilchen mit einem Durchmesser, der unter einem Mikrometer liegt, hergestellt werden. (Wäßrige Dispersionen, die Teilchen mit einem Durchmesser von über 1 µm enthalten, zeigen Sedimentationserscheinungen und sind als Rheologiehilfsmittel im allgemeinen unbrauchbar und können zu Störungen im fertigen Lackfilm führen.).

Die der vorliegenden Erfindung zugrundeliegende Aufgabenstellung bestand demnach darin, Dispersionen von vernetzten Polymernikrogeleilchen in wäßrigen Medien herzustellen, mit deren Hilfe die rheologischen Eigenschaften von wäßrigen Beschichtungszusammensetzungen beeinflussbar sind, die als Bestandteile in Basisbeschichtungszusammensetzungen des Basecoat-Clearcoat-Typs die oben erläuterten positiven Wirkungen zeigen und die mit möglichst wenig Aufwand insbesondere auf wäßrige Beschichtungszusammensetzungen, die Polyurethane und gegebenenfalls auch noch Polyester als Hauptbindemittelbestandteile enthalten, optimal abgestimmt werden können.

Diese Aufgabe wird überraschenderweise durch Dispersionen von vernetzten Polymernikrogeleilchen mit einem Durchmesser von unter einem Mikrometer in wäßrigen Medien gelöst, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie herstellbar sind, indem

- (1) ein Gemisch aus den Komponenten (A) und (B) in einem wäßrigen Medium dispergiert wird, wobei
  - die Komponente (A) aus einem oder mehreren mindestens 2 Hydroxylgruppen enthaltenden Polyesterpolyol(en) und
  - die Komponente (B) aus einer oder mehreren Polyisocyanatverbindung(en), deren Isocyanatgruppen zumindest teilweise in blockierter Form vorliegen,
 besteht und das Gemisch aus den Komponenten (A) und (B) 0,01 bis 2 Milliäquivalente Carboxylatgruppen pro Gramm enthält und wenigstens ein Teil der Komponenten (A) und/oder (B) mehr als 2 Hydroxyl- bzw. gegebenenfalls blockierte Isocyanatgruppen pro Molekül enthält und
- (2) die so erhaltene Dispersion anschließend so hoch erhitzt wird, daß die Komponenten (A) und (B) zu vernetzten polymernikrogeleilchen umgesetzt werden.

Mit Hilfe der erfindungsgemäßen Dispersionen können die rheologischen Eigenschaften wäßriger Beschichtungszusammensetzungen gezielt beeinflußt werden.

Für eine befriedigende Lösung der der vorliegenden Erfindung zugrundeliegenden Aufgabenstellung ist es erforderlich, daß der Durchmesser der in den erfindungsgemäßen

Dispersionen enthaltenen vernetzten Polymernikrogeleilchen unter einem Mikrometer, bevorzugt zwischen 0,05 bis 0,2 µm liegt.

- Ein großer Vorteil der erfindungsgemäßen Dispersionen ist darin zu sehen, daß die Teilchengröße der vernetzten Polymernikrogeleilchen mit einfachen Mitteln (z. B. über die Menge der in den Ausgangskomponenten (A) und (B) enthaltenen ionischen Gruppen) gesteuert werden kann und daß mühelos vernetzte Teilchen mit einem Durchmesser unter 1 µm, bevorzugt 0,05 bis 0,2 µm, erhalten werden können.

Daneben kann aber auch das Quellverhalten der vernetzten Teilchen auf einfache Weise innerhalb eines großen Rahmens gezielt beeinflußt werden.

- Während bei den Polymernikrogeleilchen auf Basis von Vinylmonomeren im wesentlichen immer nur eine Modifizierung der Polymerseitenketten möglich ist, kann bei den erfindungsgemäßen Mikrogeleilchen die Netzwerkstruktur der Teilchen durch gezielten Einbau bestimmter Kettensegmente beeinflußt werden.

- Es ist bekannt, daß das Fließverhalten von wäßrigen Dispersionen u. a. stark von der Größe und dem Quellverhalten der in den Dispersionen enthaltenen Teilchen abhängig ist.

- Eine innerhalb eines breiten Rahmens mit einfachen Mitteln durchführbare, gezielte Beeinflussung dieser beiden Parameter ist bei den zum Stand der Technik gehörenden wäßrigen Dispersionen, insbesondere Dispersionen auf Basis von Acrylpolymeren, nicht möglich.

- Da die in den erfindungsgemäßen Dispersionen enthaltenen Polymernikrogeleilchen in ihrer chemischen Zusammensetzung innerhalb eines überaus großen Rahmens auf einfache Weise variiert werden können, die erfindungsgemäßen Dispersionen mit einfachen Mitteln optimal auf die in den Beschichtungszusammensetzungen sonst noch enthaltenen Bindemittelkomponenten abgestimmt werden.

- So lassen sich die erfindungsgemäßen Dispersionen zu wäßrigen Beschichtungszusammensetzungen verarbeiten, aus denen vor allem in den Fällen, in denen Polyurethane und gegebenenfalls auch noch Polyester als Hauptbindemittelbestandteile enthalten sind, Beschichtungen herstellbar sind, die ausgezeichnete optische Eigenschaften und keinerlei Trübungen aufweisen.

- Beim Einsatz der erfindungsgemäßen Dispersionen in Basisbeschichtungszusammensetzungen zur Herstellung von im Naß-in-naß-Verfahren applizierten Mehrschichtüberzügen des Basecoat-Clearcoat-Typs - insbesondere von Metalleffektlackierungen - werden ausgezeichnete Mehrschichtlackierungen erhalten, die keinerlei strike-in- und im Fall von Metalliclackierungen auch keine Wolkenbildungsphänomene und einen ausgezeichneten Metalleffekt zeigen.

- Die besten Ergebnisse werden auch hier mit Beschichtungszusammensetzungen erzielt, die Polyurethane und gegebenenfalls auch noch Polyester als Hauptbindemittelkomponenten enthalten.

- Es können aber auch mit anderen Bindemittelsystemen Ergebnisse erzielt werden, die oft besser sind als die, die mit Mikrogeleilchen auf Basis von Acrylpolymeren als einzige Mikrogeleilchenkomponente erzielbar sind.

- In manchen Fällen hat es sich als vorteilhaft erwiesen, den erfindungsgemäßen Beschichtungszusammensetzungen Mikrogeleilchen aus Acrylpolymeren zuzumischen.

- Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung der oben diskutierten Dispersionen, das dadurch gekennzeichnet ist, daß die Dispersionen hergestellt werden, indem

- (1) ein Gemisch aus den Komponenten (A) und (B) in einem wäßrigen Medium dispergiert wird, wobei



- die Komponente (A) aus einem oder mehreren mindestens 2 Hydroxylgruppen enthaltenden Polyesterpolyol(en) und

- die Komponente (B) aus einer oder mehreren Polyisocyanatverbindung(en) deren Isocyanatgruppen zumindest teilweise in blockierter Form vorliegen, besteht und

das Gemisch aus den Komponenten (A) und (B) 0,01 bis 2 Milliäquivalente Carboxylatgruppen pro Gramm enthält und wenigstens ein Teil der Komponenten (A) und/oder (B) mehr als 2 Hydroxyl- bzw. gegebenenfalls blockierte Isocyanatgruppen pro Molekül enthält und

(2) die so erhaltene Dispersion anschließend so hoch erhitzt wird, daß die Komponenten (A) und (B) zu vernetzten polymermikroteilchen umgesetzt werden.

In "Aqueous Dispersions of Crosslinked Polyurethanes" (Tirpak & Markusch, Proc. 12th Waterborne and Higher Solids Coatings Symp., New Orleans 1985, 159-73) (I) wird eine Übersicht über die gebräuchlichen Techniken zur Herstellung von wäßrigen, unter anderem auch für Beschichtungszwecke einsetzbaren Polyurethandispersionen gegeben.

Weiter wird in (I) unter Bezugnahme auf die US-PS-3,870,684 von Versuchen zur Herstellung von Dispersionen vernetzter, harnstoffgruppenhaltiger Polymermikroteilchen in einem wäßrigen Medium berichtet, bei denen in wäßriger Phase dispergierte, endständige Isocyanatgruppen aufweisende Polyurethanionomere mit Polyaminen vernetzt werden. Dieses Verfahren ist auf die Verwendung von Polyaminen als Vernetzungsmittel beschränkt und ermöglicht nur die Herstellung von instabilen, sedimentierenden, redispersierbaren wäßrigen Dispersionen, die aus Teilchen mit einem Durchmesser von 1 bis 1000 µm bestehen.

Die US 3,870,684 enthält keinerlei Hinweise darauf, daß die dort offenbarten Dispersionen als Hilfsmittel im oben diskutierten Sinn in wäßrigen Beschichtungszusammensetzungen einsetzbar sind.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren werden dagegen stabile wäßrige Dispersionen erhalten, die vernetzte Polymermikroteilchen enthalten, deren Durchmesser unter 1 µm, bevorzugt zwischen 0,05 bis 0,2 µm liegt.

Es ist selbstverständlich auch möglich, nach dem erfindungsgemäßen Verfahren Polymermikroteilchen herzustellen, deren Durchmesser über 1 µm liegt.

Nach (I) soll das in der US-PS-3,870,684 beschriebene Verfahren zu stabilen wäßrigen Dispersionen mit ausgezeichneten Filmbildungseigenschaften führen, wenn die endständige Isocyanatgruppen aufweisenden Polyurethanionomere durch Einführung von Polyoxyethylenblöcken modifiziert worden sind (vgl. US-PS-4,408,008).

Aber auch dieses Verfahren erlaubt nur in Ausnahmefällen eine reproduzierbare, kontrollierte Synthese von vernetzten Polymermikroteilchen, deren Durchmesser unter 1 µm liegt, und der Fachmann ist auch hier bei der Auswahl des Polyurethanionomers, das ja zwingend Polyoxyethylen-einheiten enthalten muß, eingeschränkt, wodurch die Möglichkeiten einer gezielten Anpassung der Polymermikroteilchen an das übrige Bindemittelsystem extrem eingeschränkt werden.

Die US-PS-4,293,679 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung wäßriger Dispersionen vernetzter, harnstoffgruppenhaltiger Polymermikroteilchen, bei dem ein hydrophiles, freie Isocyanatgruppen aufweisendes Präpolymer, das aus einem mindestens zu 40 Gew.-% aus Ethylenoxideinheiten bestehenden Polyol und einer Polyisocyanatverbindung hergestellt worden ist, in einem wasserlöslichen organischen

Lösungsmittel gelöst und anschließend unter Rühren mit Wasser in großem Überschuß umgesetzt wird.

Bei diesem Verfahren hängt die Größe der entstehenden Teilchen ganz wesentlich von der Viskosität der Präpolymerlösung, der Rührgeschwindigkeit und dem Zusatz von oberflächenaktiven Substanzen ab.

Zur Herstellung von Teilchen mit einem Durchmesser 1 µm müssen relativ niedrig viskose Präpolymerlösungen mit hochleistungsfähigen Schnellrührern und unter Zusatz von oberflächenaktiven Substanzen verarbeitet werden.

Diese Verfahrensbedingungen bringen große Nachteile mit sich.

Es treten Probleme mit der Reproduzierbarkeit auf; die Verwendung von Schnellrührern ist mit großem technischen Aufwand verbunden, und der Zusatz von oberflächenaktiven Verbindungen beeinträchtigt die erzielbare Qualität der Beschichtungen.

Ein weiterer gravierender Nachteil des in der US-PS-4,293,679 offenbarten Verfahrens ist der, daß die einsetzbaren Präpolymere auf Substanzen beschränkt sind, die zu mindestens 40 Gew.-% aus Ethylenoxideinheiten bestehen und einen stark hydrophilen Charakter haben.

Damit ist es dem Fachmann nicht mehr möglich, maßgeschneiderte Mikrogele darzustellen, weil er in der Wahl der Ausgangsverbindungen in einem hohen Maß festgelegt ist.

Außerdem führt der hohe Anteil an hydrophilen Molekülgruppierungen zu feuchtigkeitsempfindlichen Filmen.

Schließlich ist noch darauf hinzuweisen, daß auch in den beiden US-Patentschriften US-4,408,008 und US-4,293,679 keinerlei Hinweise darauf zu finden sind, daß die dort offenbarten Dispersionen als Hilfsmittel im oben diskutierten Sinn in wäßrigen Beschichtungszusammensetzungen einsetzbar sind.

Im folgenden sollen die erfindungsgemäßen Dispersionen und das Verfahren zu ihrer Herstellung näher erläutert werden:

Der erste Schritt zur Herstellung der erfindungsgemäßen Dispersionen besteht in der Bereitstellung einer Mischung aus den Komponenten (A) und (B), wobei darauf zu achten ist, daß das Gemisch aus den Komponenten (A) und (B) 0,01 bis 2 Milliäquivalente Carboxylatgruppen pro Gramm enthält und wenigstens ein Teil der Komponenten (A) und/oder (B) mehr als 2 Hydroxyl- bzw. gegebenenfalls blockierte Isocyanatgruppen pro Molekül enthält.

Unter dem Begriff "stabile Dispersion" sind Dispersionen gemeint, in denen die dispergierten Teilchen erst nach der Applikation und der Abgabe des Dispergiemediums koagulieren.

In manchen Fällen kann es nützlich sein, außer Carboxylatgruppen weitere stabilisierende Gruppen, wie z. B. Polyoxyalkylengruppen, in die Komponenten (A) und/oder (B) zu inkorporieren.

Prinzipiell gesehen ist es gleichgültig, ob die Komponente (A) oder die Komponente (B) oder ob beide die Carboxylatgruppen in das Gemisch einbringen.

Bevorzugterweise werden jedoch Gemische eingesetzt, in denen nur die (A) Komponente die zur Bildung einer stabilen Dispersion mit der jeweils gewünschten Teilchengröße notwendigen Carboxylatgruppierungen aufweist und die Komponente (B) frei von solchen Gruppierungen ist.

Die gegebenenfalls notwendige Neutralisierung von Carboxylatgruppen mit Hilfe von Basen bzw. Säuren erfolgt vorzugsweise kurz vor der Dispergierung bzw. während der Dispergierung des aus den Komponenten (A) und (B) bestehenden Gemisches in dem wäßrigen Dispergiemedium.

Diese Gruppen werden bevorzugt mit einem tertiären Amin neutralisiert.

Geeignete tertiäre Amine zur Neutralisation der Carbox-

ylatgruppen sind beispielsweise Trimethylamin, Triäthylamin, Dimethylanilin, Diäthylanilin, Triphenylamin, N,N Dimethylethanolamin, Morpholin und dergleichen.

Der Gehalt an Carboxylatgruppen bzw. der Neutralisationsgrad der Carboxylatgruppen ist ein wichtiger Parameter, über den die Größe der entstehenden vernetzten Polymermikroteilchen gesteuert werden kann.

Bei der Bereitstellung des aus den Komponenten (A) und (B) zusammengesetzten Gemisches ist darauf zu achten, daß es vor der Dispergierung der Mischung in dem wäßrigen Dispergiertmedium zu keinerlei Vernetzungsreaktionen zwischen den Komponenten (A) und (B) kommt.

Die Komponente (A) besteht aus einem oder mehreren mindestens 2 Hydroxylgruppen enthaltenden Polyesterpolyolen.

Beispiele geeigneter Polyesterpolyole sind insbesondere die in der Polyurethanchemie an sich bekannten Umsetzungsprodukte von mehrwertigen Polyolen mit Polycarbonensäuren bzw. Polycarbonsäureanhydriden.

Zur Herstellung der Polyesterpolyole geeignete Polyole sind z. B. Ethylenglykol, Propandiol-1,2 und -1,3, Butandiol-1,3 und -1,4, die isomeren Pentandiole, Hexandiole oder Oktandiole, wie z. B. 2-Ethylhexandiol-1,3, Trimethylolpropan, Glycerin, Bishydroxymethylcyclohexan, Erythrit, Mesocerythrit, Arabit, Adonit, Xylit, Mannit, Sorbit, Dulcitol, Hexantriol, (Poly-)Pentaerythritol usw.

Die zur Herstellung der Polyesterpolyole geeigneten Polycarbonensäuren bestehen in erster Linie aus niedermolekularen Polycarbonensäuren oder ihren Anhydriden mit 2-18 Kohlenstoffatomen im Molekül.

Di- und Tricarbonensäuren werden bevorzugt eingesetzt.

Geeignete Säuren sind beispielsweise Oxalsäure, Bernsteinsäure, Fumarsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Tetrahydrophthalsäure, Hexahydrophthalsäure, Adipinsäure, Acelainsäure, Sebacinsäure, Maleinsäure, Glutarsäure, Hexachlorheptandicarbonsäure, Tetrachlorphthalsäure und Trimellithsäure. Anstelle dieser Säuren können auch ihre Anhydride, soweit diese existieren, eingesetzt werden.

Es können auch Polyesterpolyole als Komponente (A) eingesetzt werden, die durch Polymerisation von Laktonen hergestellt worden sind.

Besonders gute Resultate sind mit Polyesterpolyolen erzielt worden, deren Moleküle im Durchschnitt je eine Carboxylatgruppe und mindestens zwei, bevorzugt mehr als zwei Hydroxylgruppen tragen.

Die (A) Komponente wird bevorzugterweise so ausgewählt, daß sie für sich alleine in dem wäßrigen Medium stabil dispergiert werden kann. Die Zusammenhänge zwischen dem Aufbau von Polyesterpolyolen (Säurezahl, Molekulargewicht ...) und deren Dispergierverhalten sind dem Durchschnittsfachmann gut bekannt und er kann mit Hilfe einiger weniger orientierender Vorversuche die zur Lösung der jeweiligen Problemstellung optimale Polyesterpolyolkomponente auswählen.

In den Fällen, in den die Komponente (B) für sich alleine in dem wäßrigen Medium stabil dispergiert werden kann, können auch Polyesterpolyole verwendet werden, die für sich allein nicht ohne weiteres in dem wäßrigen Medium stabil dispergierbar sind.

Es ist auch möglich, den als (A) Komponente eingesetzten Polyesterpolyolen noch weitere Verbindungen zuzusetzen, die gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppen enthalten.

Dabei ist sorgfältig darauf zu achten, daß die aus den Komponenten gebildete Mischung in dem wäßrigen Medium stabil dispergierbar bleibt und daß die aus dieser Dispersion gebildeten vernetzten Polymermikroteilchen die

gewünschte Größe aufweisen.

Als Beispiele für Verbindungen, die zu den die Komponente (A) bildenden Polyesterpolyolen zugesetzt werden können, seien die in der Polyurethanchemie an sich bekannten Polyetherpolyole genannt.

Als Komponente (B) werden Polyisocyanatverbindungen eingesetzt, deren Isocyanatgruppen zumindest teilweise in blockierter Form vorliegen.

Als Blockierungsmittel kommen im Prinzip alle aus der Isocyanatchemie bekannten Blockierungsmittel in Frage.

Ganz besonders bevorzugte Blockierungsmittel sind jedoch die Diester der Malonsäure mit C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkanolen wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, n-Butanol, Isobutanol, n-Hexanol, n-Oktanol oder Isooktanol, mit cycloaliphatischen Alkoholen, wie Cyclopentanol oder Cyclohexanol, und auch mit araliphatischen Alkoholen, wie Benzylalkohol oder 2-Phenylethanol.

Unter den Malonsäurediestern wird der Malonsäurediethylester als ganz besonders bevorzugtes Blockierungsmittel verwendet.

Als Polyisocyanatkomponenten kommen im Prinzip alle Isocyanatgruppen enthaltenden organischen Verbindungen in Frage. Als Beispiele seien genannt: Trimethylendiisocyanat, Tetramethylendiisocyanat, Pentamethylendiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat, Ethylethylendiisocyanat, 2,3-Dimethylethylendiisocyanat, 1-Methyltrimethylendiisocyanat, 1,3-Cyclopentylendiisocyanat, 1,4-Cyclohexylendiisocyanat, 1,2-Cyclohexylendiisocyanat, 1,3-Phenylendiisocyanat, 1,4-Phenylendiisocyanat, 2,4-Toluylendiisocyanat, 2,6-Toluylendiisocyanat, 4,4'-Biphenylendiisocyanat, 1,5-Naphthylendiisocyanat, 1,4-Naphthylendiisocyanat, 1-Isocyanatomethyl-5-isocyanato-1,3,3-trimethylcyclohexan, Bis-(4-isocyanatocyclohexyl)-methan, bis-(4-isocyanatophenyl)-methan, 4,4'-Diisocyanatodiphenylether und 2,3-Bis-(8-isocyanatooctyl)-4-octyl-5-hexyl-cyclohexan.

Es ist auch möglich, isocyanatgruppenhaltige Präpolymere als Polyisocyanatkomponenten einzusetzen.

Beispiele für geeignete Präpolymere sind Reaktionsprodukte aus Polyisocyanaten, Polyether- und/oder Polyesterpolyolen, gegebenenfalls üblichen Kettenverlängerern und gegebenenfalls Verbindungen, die vorzugsweise zwei gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppen und eine salzartige oder zur Salzbildung befähigte Gruppe enthalten.

Besonders gut geeignete Präpolymere sind Präpolymere, die hergestellt worden sind, indem aus Polyether- und/oder Polyesterdiolen, Diisocyanaten, gegebenenfalls üblichen Kettenverlängerern und Verbindungen, die zwei gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppen und mindestens eine zur Anionenbildung befähigte Gruppe aufweisen (z. B. Dihydroxypropionsäure, Dimethylolpropionsäure, Dihydroxybernsteinsäure, Dihydroxybenzoesäure,  $\alpha,\delta$ -Diaminovaleriansäure, 3,4-Diaminobenzoesäure, 2,4-Diamino-Toluol-Sulfonsäure-(5), 4,4'-Diamino-Diphenylethersulfonsäure und dergleichen), ein endständiges Isocyanatgruppen aufweisendes Zwischenprodukt hergestellt worden ist, dessen freie Isocyanatgruppen anschließend mit einem mindestens 3 Hydroxylgruppen enthaltenden Polyol, vorzugsweise Triol, insbesondere Trimethylolpropan, weiter umgesetzt worden sind.

Bei der vorliegenden Erfindung werden die Polyisocyanatkomponenten bevorzugt eingesetzt, deren Isocyanatgruppen an (cyclo)aliphatische Reste gebunden sind und die zumindest teilweise mit Malonsäurediestern, bevorzugt Malonsäurediethylester, blockiert sind.

Die Verwendung von Verbindungen dieses Typs als (B)-Komponenten bringt den großen Vorteil mit sich, daß die in dem wäßrigen Dispergiertmedium durchgeführte Umsetzung der Komponenten (A) und (B) unter Normalbedingungen

durchgeführt werden kann, weil die Abspaltung der Blockierungsmittel unter 100°C erfolgt.

Polyisocyanatverbindungen, die an aromatische Gruppen gebundene, zumindest teilweise mit Malonsäurediestern blockierte Isocyanatgruppen enthalten, werden nur in Ausnahmefällen bei Verwendung spezieller Katalysatoren unterhalb 100°C deblockiert.

Die Verwendung von (B)-Komponenten, deren Blockierungsmittel erst bei Temperaturen über 100°C abgespalten werden, ist prinzipiell möglich, ermöglicht aber nicht mehr die besonders einfache Durchführung des Verfahrens unter Normalbedingungen, sondern erfordert Apparaturen, in denen die Umsetzung der Komponenten (A) und (B) unter erhöhtem Druck durchgeführt werden kann.

Die Komponente (B) wird in an sich bekannter Weise durch Umsetzung der Polyisocyanatkomponente mit dem Blockierungsmittel hergestellt.

Je nach Reaktivität der (B)-Komponente gegenüber der (A)-Komponente und Wasser ist es für eine problemlose Teilchenbildung und Vernetzungsreaktion in vielen Fällen ausreichend, wenn nur ein Teil der in der Komponente (B) vorhandenen Isocyanatgruppen in blockierter Form vorliegt.

Die Blockierung mit den ganz besonders bevorzugten Malonsäurediestern wird in an sich bekannter Weise (vgl. DE-OS-23 42 603 oder DE-OS-25 50 156) mit Hilfe basischer Katalysatoren, wie z. B. Natriumphenolat, Natrium-methylat oder anderen Alkalialkoholaten durchgeführt.

Durch das Molverhältnis der Komponenten (A) und (B) und die Anzahl der in den Komponenten (A) und (B) enthaltenen gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Gruppen bzw. verkappten Isocyanatgruppen sowie die zur Herstellung der vernetzten Polymernikroteilchen gewählten Reaktionsbedingungen kann die Vernetzungsdichte der entstehenden Polymernikroteilchen beeinflusst werden.

Die Vernetzungsdichte wiederum korreliert in starkem Maße mit den rheologischen Eigenschaften der entstehenden Dispersionen.

So kann z. B. eine Abnahme des Vernetzungsgrades zu einem stärkeren Quellvermögen der Polymernikroteilchen und daraus resultierend zu einer Steigerung des pseudoplastischen Fließverhaltens der gebildeten Dispersionen führen.

Das Quellverhalten der Polymernikroteilchen kann auch über die chemische Natur der Komponenten (A) bzw. (B) gesteuert werden (Einbau von mehr oder weniger hydrophilen Molekülsegmenten; Einbau von mehr oder weniger starren Molekülteilen).

Besonders bevorzugte Gemische aus den Komponenten (A) und (B) bestehen aus Polyesterpolyolen, deren Moleküle im Durchschnitt je eine Carboxylgruppe und mindestens drei Hydroxylgruppen tragen und Triisocyanatverbindungen, deren Isocyanatgruppen an (cyclo)aliphatische Reste gebunden sind und die zumindest teilweise mit Malonsäurediestern, bevorzugt Malonsäurediethylester, blockiert sind.

Das aus den Komponenten (A) und (B) bestehende Gemisch kann in Substanz in dem wäßrigen Dispergiertmedium dispergiert werden.

Es ist jedoch vorteilhafter, die Komponenten (A) und (B) in einem mit Wasser mischbaren, gegenüber Isocyanatgruppen inerten, vorzugsweise unter 100°C siedenden organischen Lösungsmittel zu lösen bzw. zu dispergieren und dann diese Lösung oder Dispersion in dem wäßrigen Dispergiertmedium zu dispergieren.

Als Lösungs- bzw. Dispergiertmittel für das aus den Komponenten (A) und (B) bestehende Gemisch sind prinzipiell alle mit Wasser mischbaren und gegenüber Isocyanatgruppen inerten organischen Lösungsmittel verwendbar.

Vorteilhafterweise werden organische Lösungsmittel mit einem Siedepunkt unter 100°C verwendet. Besonders gute Resultate können mit Aceton und Methylethylketon erhalten werden.

Das wäßrige Dispergiertmedium, in dem die Mischung aus (A) und (B) dispergiert wird, besteht aus Wasser, das auch noch organische Lösungsmittel enthalten kann. Als Beispiele für Lösungsmittel, die im Wasser vorhanden sein können, seien heterocyklische, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, ein- oder mehrwertige Alkohole, Ether, Ester und Ketone, wie z. B. N-Methylpyrrolidon, Toluol, Xylol, Butanol, Ethyl- und Butylglykol sowie deren Acetate, Butyldiglycol, Ethylenglykoldibutylether, Ethylenglykoldiethylether, Diethylenglykoldimethylether, Cyclohexanon, Methylethylketon, Aceton, Isophoron oder Mischungen davon genannt.

Nach Überführung des aus (A) und (B) bestehenden Gemisches in das wäßrige Dispergiertmedium wird eine stabile wäßrige Dispersion erhalten, die aus Teilchen besteht, deren Größe durch gezielte Variation der oben diskutierten Parameter beeinflussbar ist. Anschließend wird die so erhaltene Dispersion so hoch erhitzt, daß die Komponenten (A) und (B) zu vernetzten Polymernikroteilchen umgesetzt werden.

Es ist überraschend, daß nach dem erfindungsgemäßen Verfahren Dispersionen mit den oben ausführlich dargelegten Vorteilen erhalten werden können, obwohl bei der Vernetzungsreaktion die Diisocyanatgruppen blockierende Komponente, insbesondere hydrophober Malonsäurediethylester, abgespalten wird.

Das zur Dispergierung bzw. Lösung des aus den Komponenten (A) und (B) bestehenden Gemisches verwendete organische Lösungsmittel kann vor der Umsetzung der Komponenten (A) und (B) bei einer Temperatur, die unter der zur Bildung von vernetzten Polymernikroteilchen notwendigen Reaktionstemperatur liegt, gegebenenfalls im Vakuum abdestilliert werden; es ist aber auch möglich, das organische Lösungsmittel im Laufe der Vernetzungsreaktion abzu-destillieren.

Bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Dispersionen wurde ein weiteres völlig überraschendes und vorerst schwer zu erklärendes Phänomen beobachtet: Wird die Umsetzung der Komponenten (A) und (B) bei einem Festkörper von > 30 Gew.-% durchgeführt und der Festkörper der Dispersion im Laufe der Vernetzungsreaktion herabgesetzt, dann entstehen Dispersionen, die ein höheres Maß an Strukturviskosität zeigen als Dispersionen, bei deren Herstellung die Komponenten (A) und (B) bei einem Festkörper unter 30 Gew.-% umgesetzt worden sind.

Ganz besonders bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung bestehen darin, daß die oben näher erläuterten Dispersionen hergestellt worden sind, indem

(1) ein Gemisch aus den Komponenten (A) und (B) in einem wäßrigen Medium dispergiert worden ist, wobei

- die Komponente (A) aus Polyesterpolyolen, deren Moleküle im Durchschnitt je eine Carboxylgruppe und mindestens zwei, bevorzugt mehr als zwei Hydroxylgruppen tragen und
- die Komponente (B) aus Polyisocyanatverbindungen, die bevorzugt mehr als zwei, zumindest zum Teil mit Malonsäurediestern, bevorzugt Malonsäurediethylester, verkappte an (cyclo)aliphatische Reste gebundene Isocyanatgruppen enthalten,

besteht und wobei das Gemisch aus den Komponenten (A) und (B) in einem mit Wasser mischbaren, unter 100°C siedenden, gegenüber Isocyanatgruppeninerten organischen Lösungsmittel, bevorzugt Aceton und/

oder Methyläthylketon gelöst oder dispergiert worden ist, und

(2) die so erhaltene Dispersion anschließend so hoch erhitzt worden ist, daß die Komponenten (A) und (B) zu vernetzten Polymermikroteilchen umgesetzt worden sind,

wobei das zur Lösung bzw. Dispergierung des aus den Komponenten (A) und (B) bestehenden Gemisches benutzte Lösungsmittel entweder vor der Umsetzung der Komponenten (A) und (B) bei einer Temperatur, die unter der zur Bildung der vernetzten Mikroteilchen notwendigen Reaktionstemperatur oder bei einer Temperatur, die mindestens so hoch wie die zur Bildung der vernetzten Teilchen notwendigen Reaktionstemperatur ist, abdestilliert worden ist.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Dispersionen in Beschichtungszusammensetzungen, die neben den erfindungsgemäßen Dispersionen noch weiteres filmbildendes Material, gegebenenfalls Pigmente und weitere übliche Additive enthalten können und die sich vorzugsweise zur Herstellung von Basisschichten mehrschichtiger, schützender und/oder dekorativer Überzüge eignen.

Die erfindungsgemäßen Dispersionen werden besonders bevorzugt in die in der Deutschen Patentanmeldung DE-35 45 618 offenbarten Beschichtungszusammensetzungen inkorporiert.

Die oben beschriebenen Beschichtungszusammensetzungen werden bevorzugt in Verfahren zur Herstellung von mehrschichtigen Überzügen auf Substratoberflächen verwendet, bei welchen

- (1) als Basisbeschichtungszusammensetzung eine wäßrige Dispersion aufgebracht wird,
- (2) aus der in Stufe (1) aufgetragenen Zusammensetzung ein Polymerfilm auf der Substratoberfläche gebildet wird,
- (3) auf der so erhaltenen Basisschicht eine geeignete transparente Deckschichtzusammensetzung aufgebracht und anschließend
- (4) die Basisschicht zusammen mit der Deckschicht eingebrannt wird.

Als Deckschichtzusammensetzungen sind grundsätzlich alle bekannten nicht oder nur transparent pigmentierten Überzugsmittel geeignet. Hierbei kann es sich um konventionelle lösungsmittelhaltige Klarlacke, wasserverdünnbare Klarlacke oder Pulverklarlacke handeln.

Als zu beschichtende Substrate kommen vor allem vorbehandelte Metallsubstrate in Frage, es können aber auch nicht vorbehandelte Metalle und beliebige andere Substrate wie z. B. Holz, Kunststoffe usw. unter Verwendung der erfindungsgemäßen Basisbeschichtungszusammensetzungen mit einer mehrschichtigen schützenden und/oder dekorativen Beschichtung überzogen werden.

Die Erfindung wird in den folgenden Beispielen näher erläutert. Alle Angaben über Teile und Prozentsätze sind Gewichtsangaben, falls nicht ausdrücklich etwas anderes festgestellt wird.

#### Beispiel 1

##### Herstellung des Polyesterpolyols

Aus Hexandiol 1.6, Isophthalsäure und Trimellithsäureanhydrid (3 : 1 : 1) wird ein Polyester hergestellt mit einer SZ von 43 und einem OI-Äquivalentgewicht von 433. Dieser Polyester wird 80%ig in Methyläthylketon gelöst.

##### Herstellung des verkappten Isocyanates

333 g Isophorondiisocyanat werden in 200 g Methyläthylketon gelöst und 0,5 g Dibutylzinndilaurat zugegeben. Dann werden portionsweise 67 g Trimethylolpropan so zugegeben, daß die Temperatur nicht über 70°C steigt. Nach 4 h beträgt der NCO-Gehalt 10%. Dann werden 150 g Malonsäurediethylester zugegeben, in denen 1,2 g Natriumphenolat gelöst wurden. Nach 3 h bei 70°C beträgt der NCO-Gehalt 3,64%.

##### Herstellung der Mikrogeldispersion

500 g der Polyesterlösung und 500 g des verkappten Isocyanates werden in einem Vierhalskolben unter Rühren und unter Zugabe von zusätzlichen 200 g Methyläthylketon gemischt. Zu dieser Mischung wird eine Lösung von 11 g Dimethylethanolamin in 750 g Wasser gegeben (Neutralisationsgrad 41%). Es entsteht eine milchig-weiße Dispersion. Das Methyläthylketon wird nun bei max. 50°C im Vakuum abdestilliert. Die rein-wäßrige Dispersion hat jetzt einen Festkörper von 45%. Zu 1 ml dieser Dispersion werden in einem Reagenzglas ca. 5 ml Tetrahydrofuran gegeben. Es entsteht eine völlig klare Lösung. Jetzt wird die Dispersion unter Rühren auf 90°C erhitzt und ca. 2 h bei 90–95°C gehalten. Man erhält eine wäßrige 45%ige koagulatfreie Dispersion vernetzter Teilchen.

##### Beweis

Zu 1 ml dieser Dispersion werden wieder 5 ml THF gegeben. Es entsteht eine weiß-bläulich schimmernde Dispersion, die auch durch Zugabe von Dimethylformamid nicht in Lösung geht.

##### Patentansprüche

1. Dispersionen von vernetzten Polymermikroteilchen mit einem Durchmesser von unter einem Mikrometer in wäßrigen Medien, dadurch gekennzeichnet, daß die Dispersionen herstellbar sind, indem

(1) ein Gemisch aus den Komponenten (A) und (B) in einem wäßrigen Medium dispergiert wird, wobei

– die Komponente (A) aus einem oder mehreren mindestens 2 Hydroxylgruppen enthaltenden Polyesterpolyol(en) und

– die Komponente (B) aus einer oder mehreren Polyisocyanatverbindung(en), deren Isocyanatgruppen zumindest teilweise in blockierter Form vorliegen,

besteht und das Gemisch aus den Komponenten (A) und (B) 0,01 bis 2 Milliäquivalente Carboxylatgruppen pro Gramm enthält und wenigstens ein Teil der Komponenten (A) und/oder (B) mehr als 2 Hydroxyl- bzw. gegebenenfalls blockierte Isocyanatgruppen pro Molekül enthält und

(2) die so erhaltene Dispersion anschließend so hoch erhitzt wird, daß die Komponenten (A) und (B) zu vernetzten Polymermikroteilchen umgesetzt werden.

2. Dispersionen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente (A) ein Polyesterpolyol eingesetzt wird, dessen Moleküle im Durchschnitt je eine Carboxylatgruppe und mindestens zwei Hydroxylgruppen tragen.

3. Dispersionen nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente (B) Polyisocyanat-

verbindungen eingesetzt werden, deren Isocyanatgruppen an (cyclo)aliphatische Reste gebunden sind und zumindest teilweise mit Malonsäurediester blockiert sind.

4. Dispersionen nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Gemisch aus den Komponenten (A) und (B) in Form einer Lösung bzw. Dispersion in einem mit Wasser mischbaren, unter 100°C siedenden, gegenüber Isocyanatgruppen inerten organischen Lösungsmittel bzw. Lösungsmittelgemisch in dem wäßrigen Medium dispergiert wird.

5. Dispersionen nach Ansprüche 4, dadurch gekennzeichnet, daß das organische Lösungsmittel bzw. Lösungsmittelgemisch vor der Umsetzung der Komponenten (A) und (B) bei einer Temperatur, die unter der zur Bildung von vernetzten Polymerelementen notwendigen Reaktionstemperatur liegt, abdestilliert wird.

6. Dispersionen nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das organische Lösungsmittel bzw. Lösungsmittelgemisch bei einer Temperatur abdestilliert wird, die mindestens so hoch wie die zur Bildung von vernetzten Polymerelementen notwendige Reaktionstemperatur ist.

7. Dispersionen nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung der Komponenten (A) und (B) zu vernetzten Polymerelementen bei einem Festkörper von 30 Gew.-% durchgeführt wird und der Festkörper im Laufe der Vernetzungsreaktion kontinuierlich herabgesetzt wird.

8. Verfahren zur Herstellung von Dispersionen vernetzter Polymerelementen mit einem Durchmesser von unter einem Mikrometer in wäßrigen Medien, dadurch gekennzeichnet, daß die Dispersionen hergestellt werden, indem

(1) ein Gemisch aus den Komponenten (A) und (B) in einem wäßrigen Medium dispergiert wird, wobei

– die Komponente (A) aus einem oder mehreren mindestens 2 Hydroxylgruppen enthaltenden Polyesterpolyol(en) und

– die Komponente (B) aus einer oder mehreren Polyisocyanatverbindung(en), deren Isocyanatgruppen zumindest teilweise in blockierter Form vorliegen,

besteht und das Gemisch aus den Komponenten (A) und (B) 0,01 bis 2 Milliäquivalente Carboxylatgruppen pro Gramm enthält und wenigstens ein Teil der Komponenten (A) und/oder (B) mehr als 2 Hydroxyl- bzw. gegebenenfalls blockierte Isocyanatgruppen pro Molekül enthält und

(2) die so erhaltene Dispersion anschließend so hoch erhitzt wird, daß die Komponenten (A) und (B) zu vernetzten Polymerelementen umgesetzt werden.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente (A) ein Polyesterpolyol eingesetzt wird, dessen Moleküle im Durchschnitt je eine Carboxylatgruppe und mindestens zwei Hydroxylgruppen tragen.

10. Verfahren nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente (B) Polyisocyanatverbindungen eingesetzt werden, deren Isocyanatgruppen an (cyclo)aliphatische Reste gebunden sind und zumindest teilweise mit Malonsäurediester blockiert sind.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Gemisch aus den Komponenten (A) und (B) in Form einer Lösung bzw. Dis-

persions in einem mit Wasser mischbaren, unter 100°C siedenden, gegenüber Isocyanatgruppen inerten organischen Lösungsmittel bzw. Lösungsmittelgemisch in dem wäßrigen Medium dispergiert wird.

12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß das organische Lösungsmittel bzw. Lösungsmittelgemisch vor der Umsetzung der Komponenten (A) und (B) bei einer Temperatur, die unter der zur Bildung von vernetzten Polymerelementen notwendigen Reaktionstemperatur liegt, abdestilliert wird.

13. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß das organische Lösungsmittel bzw. Lösungsmittelgemisch bei einer Temperatur abdestilliert wird, die mindestens so hoch wie die zur Bildung von vernetzten Polymerelementen notwendige Reaktionstemperatur ist.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung der Komponenten (A) und (B) zu vernetzten Polymerelementen bei einem Festkörper von 30 Gew.-% durchgeführt wird und der Festkörper im Laufe der Vernetzungsreaktion kontinuierlich herabgesetzt wird.

15. Verwendung der Dispersionen nach einem der Ansprüche 1 bis 7, in Beschichtungszusammensetzungen.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**